

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-314713

(43)Date of publication of application : 02.12.1998

(51)Int.Cl.

B09B 5/00

B09B 3/00

B29B 17/00

C08J 11/08

C08J 11/12

// B29K 75:00

B29K105:04

B29K105:26

(21)Application number : 09-253997

(22)Date of filing : 18.09.1997

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(72)Inventor : TADAUCHI KIMIHIRO

FURUYA TOMIAKI

TEJIMA KOICHI

OYASATO NAOHICO

GOTANDA TAKESHI

HARADA KAZUNARI

KITAMURA HIDEO

KOMATSU IZURU

SASAKI KUNIIHIKO

BABA YUKO

KANAZAWA SATOSHI

(30)Priority

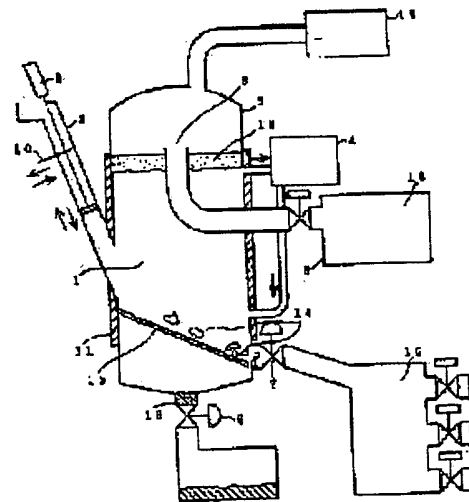
Priority number : 09 62622 Priority date : 17.03.1997 Priority country : JP

## (54) METHOD AND DEVICE FOR TREATING MIXED WASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the inclusion of the decomposition product of a heat medium and thereby enable the reuse of a useful component as a raw material by bleeding an organic halide gas contained in a foam resin and separating/recovering each of components from mixed waste in a heat medium by specific gravity difference.

SOLUTION: Mixed waste including a foam resin containing an organic halide which is used as a heat insulation material in a refrigerator is loaded into a sealing machine 2 which stores a heat medium 1 at a normal temperature, then is sent into a thermal reaction tank 3 to uniformly heat the heat medium 1 at a specified temperature of 300° C or less using a heater 11 arranged encircling the outer wall of the thermal reaction tank 3, and thereby, the foam resin included in the mixed waste is softened or fluidized to bleed an organic halide gas contained in the foam resin. Further, the gas is quenched to separate the components originating from the mixed waste in a specific gravity separation tank 16 into a molten metal 13 and a solid matter 14 by specific gravity difference in the heat medium 1.





---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 09.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-314713

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

B 0 9 B 5/00

Z A B

B 0 9 B 5/00

Z A B Q

3/00

B 2 9 B 17/00

Z A B

B 2 9 B 17/00

Z A B

C 0 8 J 11/08

C F F

C 0 8 J 11/08

C F F

11/12

Z A B

11/12

Z A B

B 0 9 B 3/00

3 0 4 P

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-253997

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(22) 出願日 平成9年(1997)9月18日

(72) 発明者 忠内 仁弘

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(31) 優先権主張番号 特願平9-62622

(72) 発明者 古屋 富明

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(32) 優先日 平9(1997)3月17日

(72) 発明者 手島 光一

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

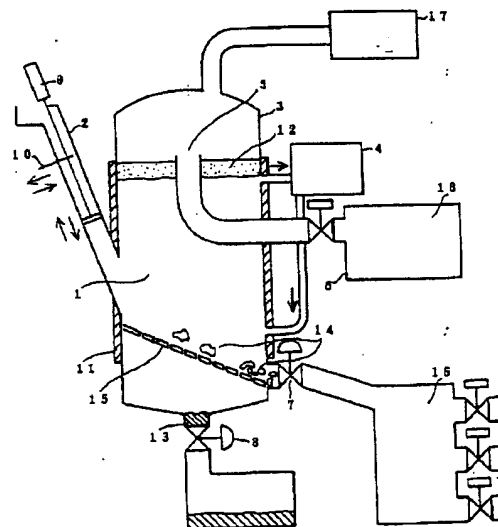
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合廃棄物の処理方法および処理装置

(57) 【要約】

【課題】 有機ハロゲン化物発泡性樹脂を含む混合廃棄物から、資源として有用な成分を分離回収する方法および装置、あるいは混合廃棄物中の廃回路基板等を環境への負荷をできるだけ抑えて処理し、有価物を高い効率で回収する方法および装置を提供する。

【解決手段】 発泡ウレタン樹脂等を含む混合廃棄物を熱媒体中で加熱し、発泡樹脂を軟化あるいは流動化させて内包されるフロン等を排出し、かつ各成分を熱媒体中で比重差により分離し回収する。また、廃回路基板等の樹脂を含有する物体を溶剤または溶剤の蒸気に浸し、物体を構成する樹脂を膨潤軟化あるいは溶解させて有用成分を分離回収する。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ハロゲン化合物含有発泡樹脂を含む混合廃棄物を液状の熱媒体中で加熱し、前記発泡樹脂を軟化あるいは流動化させて、該発泡樹脂に内包される前記有機ハロゲン化合物のガスを排出し、かつ前記混合廃棄物からの各成分を前記熱媒体中で比重差により分離し回収することを特徴とする混合廃棄物の処理方法。

【請求項2】 有機ハロゲン化合物含有発泡樹脂を含む混合廃棄物を液状の熱媒体中に封入する封入機と、前記封入機から供給される前記熱媒体に浸された混合廃棄物を加熱する加熱反応槽と、前記加熱反応槽内に熱媒体を供給しながら循環流を形成する熱媒体供給循環機と、前記熱媒体の上層に浮遊している樹脂成分を引き抜き引き抜き機と、前記加熱反応槽の下部から固形物を排出させる固形物排出手段と、前記加熱反応槽の下部から溶融液化した金属を排出させる溶融金属排出手段とを備えたことを特徴とする混合廃棄物の処理装置。

【請求項3】 樹脂を含む混合廃棄物を処理するに当たり、前記混合廃棄物を溶剤または溶剤の蒸気に浸して、該混合廃棄物を構成する樹脂を膨潤軟化あるいは溶解させ、前記混合廃棄物から有用成分を分離回収することを特徴とする混合廃棄物の処理方法。

【請求項4】 前記混合廃棄物は、回路基板であることを特徴とする請求項3に記載の混合廃棄物の処理方法。

【請求項5】 樹脂を含む物体を、前記樹脂が膨潤軟化あるいは溶解するように溶剤または溶剤の蒸気に浸す手段と、前記溶剤、溶剤の蒸気または前記物体より該物体を構成する物質を回収する手段とを具備したことを特徴とする処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機ハロゲン化合物含有発泡樹脂や回路基板等を含む混合廃棄物を処理し、有用成分を分離し回収する方法および装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、特に都市部近郊において、廃棄物の埋立て処分のための用地確保が困難になっていることから、一般廃棄物または産業廃棄物の処理が緊急に対応すべき課題となっている。そしてこのような背景から、廃掃法（廃棄物の処理および清掃に関する法律）が改正され、適因物（適当処理困難物）として、容量2501以上の冷蔵庫、エアコン、テレビの家電3品目、および自動車指定されている。

【0003】これらのうちで冷蔵庫は、他の3品目と同様に、多種類の金属やプラスチック（合成樹脂）から構成される複合製品であるため、廃棄処理が困難であるばかりでなく、オゾン層破壊物質であるハロゲン化炭化水素（フロン）を発泡剤として含む発泡ウレタン樹脂が、

断熱材として多く使用されている。そして、フロンの回収と無害化処理の方法は未だ確立されていないため、発泡ウレタン樹脂を埋立て処理した場合に、経時的にフロンが環境に放出されるおそれがあった。

【0004】従来からのフロンを含む発泡ウレタン樹脂の処理方法としては、粉碎・すり潰し等により粉碎した上で圧縮により減容化する方法や、薬品を加えて化学原料として再生利用する方法などが試みられている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらはいずれも単一材料としての発泡ウレタン樹脂を処理する方法であり、金属や他の樹脂を含む混合系での発泡樹脂の処理技術は実用化されていなかった。

【0006】また、家電製品をはじめとする高機能化電気電子機器のほとんど全てには、多数の回路基板が含まれているが、回路基板に金属、無機物、樹脂等多種類の素材が用いられていることが、廃棄処理およびリサイクルを困難なものとしていた。すなわち、回路基板には、銅箔を始めとする有価金属類とともに、ハンダや難燃剤等として鉛のような有害物質も含まれており、有害物質を拡散させずに回収すると同時に、有価物を分離して回収するリサイクル技術の開発が求められている。廃回路基板から有価物を回収する最も一般的な方法は、焙焼により基板樹脂等の有機物を除去し、溶鉱炉で金属を回収する方法である。しかし、この方法は環境保全および付加価値の高い有用成分の回収の観点からは問題があり、例えば高温の炉からは廃棄物中に含まれる有害物質、例えば低融点金属である鉛化合物の蒸散や不完全な燃焼によるダイオキシン等の発生が懸念されている。

【0007】また、環境に対する負荷の小さい処理方法として、破碎および粉碎した廃回路基板を比重選別、静電選別あるいは渦電流選別により分離する方法が提案されているが、これらの方法では分離効率に限界があり、有価物の回収率が低いという問題があった。

【0008】さらに、熱硬化性樹脂を溶剤により溶解する方法として、熱硬化樹脂塗膜を有する熱可塑性樹脂パンパーを加水分解するなどの公知の例がある。しかし、これらの方法は、熱可塑性樹脂を溶融させながらエクストルーダなどの加圧型の押出機で処理を行っている。このため熱硬化樹脂が、塗膜のように薄く容易に変形し押出される場合には適用可能であるが、熱硬化樹脂、特に充填材を含有する高強度でかつ熱可塑性を持たない樹脂や、金属、セラミックなどの混在した廃棄物を処理するためにはこのような押出機では処理が困難であった。また複合プラスチックからの強化材の回収方法として提案されているオートクレーブ等のバッチ型反応容器を用いた装置もあるが、樹脂の種類によって溶解速度が異なり、処理粉砕径によっても処理時間を設定しなおさなければならないため処理に無駄が多いという欠点があり、溶解成分を除去分別しながらの連続的な処理が望まれて



いた。一方、多くの樹脂製品においては、樹脂特性向上のために充填材等の無機材料を添加している。特に強度、耐電圧性および難燃性等の特性向上のためには、無機充填材の充填率を少しでも上げることが望まれる。一方で、高充填化は成形前の樹脂粘度を増加させるため、充填率を上げすぎると流動性を失い成形が不可能になる。このため、如何に樹脂粘度を上げずに高充填化するかに対して技術開発が行われてきた。ところで、微粉末は粒子同士が凝集しやすいために、同じ充填率でも大きい粒子の粉末を混合した場合よりも粘度が高くなりやすく高充填が困難であった。又、均一に分散させることが難しいため、ボイド等の欠陥による強度の低下、耐電圧特性の低下等を招く。このため、微粉末を高充填するためには剪断力を伴う強力な混合を長時間行う必要があった。また、充填材と樹脂のぬれ性を高め、密着性をあげるため界面活性剤やカップリング剤の添加が不可欠であった。

【0009】本発明はこれらの点に鑑みてなされたもので、有機ハロゲン化物発泡性樹脂を含む樹脂と金属との混合廃棄物から、資源として有用な成分を分離回収する方法および装置、および前記した廃回路基板等の樹脂を含む混合廃棄物を環境への負荷をできるだけ抑えて処理するとともに有価物を高い効率で回収する方法および処理装置を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の混合廃棄物の処理方法は、有機ハロゲン化物含有発泡樹脂を含む混合廃棄物を液状の熱媒体中で加熱し、前記発泡樹脂を軟化あるいは流動化させて、該発泡樹脂に内包される前記有機ハロゲン化物のガスを排出し、かつ前記混合廃棄物からの各成分を前記熱媒体中で比重差により分離し回収することを特徴とする。

【0011】本発明の混合廃棄物の処理装置は、有機ハロゲン化物含有発泡樹脂を含む混合廃棄物を液状の熱媒体中に封入する封入機と、前記封入機から供給される前記熱媒体に浸された混合廃棄物を加熱する加熱反応槽と、前記加熱反応槽内に熱媒体を供給しながら循環流を形成する熱媒体供給循環機と、前記熱媒体の上層に浮遊している樹脂成分を引き抜き引き抜き機と、前記加熱反応槽の下部から固形物を排出させる固形物排出手段と、前記加熱反応槽の下部から熔融液化した金属を排出させる熔融金属排出手段とを備えたことを特徴とする。

【0012】本第2の発明の混合廃棄物の処理方法は、樹脂を含む混合廃棄物を処理するに当たり、前記混合廃棄物を溶剤または溶剤の蒸気に浸して、該混合廃棄物を構成する樹脂を膨潤軟化あるいは溶解させ、前記混合廃棄物から有用成分を分離回収することを特徴とする。

【0013】また、本発明に係る処理装置は、樹脂を含む物体を、前記樹脂が膨潤軟化あるいは溶解するように溶剤または溶剤の蒸気に浸す手段と、前記溶剤、溶剤の

蒸気または前記物体より該物体を構成する物質を回収する手段とを具備したことを特徴としている。

【0014】本第1の発明に使用する液状の加熱媒体としては、処理すべき樹脂や金属を含む混合廃棄物と反応しない高沸点の液体であれば、種類は限定されないが、特に状シリコンオイルの使用が望ましい。また、加熱温度は300℃以下とし、特に250℃以下とすることが望ましい。

【0015】本第1の発明の方法では、家電製品の断熱材等に使用されている発泡ウレタン樹脂のような有機ハロゲン化物含有発泡樹脂を含む、樹脂と金属との混合廃棄物が、まず適当な大きさに粗破砕された後、シリコンオイルのような液状の熱媒体中で所定の温度（300℃以下）に均一に加熱されることにより、発泡樹脂が軟化あるいは流動化され、それとともに、発泡樹脂に内包される有機ハロゲン化物のガスが放出される。またこのとき、加熱により混合廃棄物中の他の成分の熔融、変性等がなされ、それらの各成分が、媒体との比重の差により熱媒体中で分離され、それぞれ回収される。こうして分離回収された各成分は、熱媒体の分解物等の混入が極めて少ない純度の高いものであり、原料等として再利用が可能である。本第2の発明においては、廃回路基板等の樹脂を含む混合廃棄物を溶剤または溶剤の蒸気に浸すことにより、混合廃棄物を構成する樹脂が膨潤軟化あるいは溶解する。そして、バインダである樹脂が溶解除去されあるいは樹脂の接着力が弱められることにより、積層構造を有する混合廃棄物からの樹脂の分離・分解が容易になり、その結果有用成分の分離回収を容易に行なうことができる。また、このような溶剤処理を、超音波照射、高温および/または加圧条件下で行なうことで、樹脂の膨潤軟化あるいは溶解を促進することが可能である。

【0016】また、本発明に係る処理装置においては、樹脂を含む物体を溶剤または溶剤の蒸気に浸すことにより、物体を構成する樹脂が膨潤軟化あるいは溶解する。そして、バインダ等として用いられている樹脂が溶解除去されあるいは樹脂の接着力が弱められることにより、物体を構成する樹脂等の分離・分解が容易になり、その結果、物体を構成する物質を有用成分として容易に分離回収することができる。樹脂を含む混合廃棄物を溶剤に曝することにより再生する場合の処理温度は、用いる溶剤によって設定されるが、高温で行うほど樹脂の溶解速度は早くなることから、処理速度を上げるためには高温で処理することが好ましい。このため液相で処理する場合には溶剤の沸点付近で溶剤が還流する温度で処理することが溶剤の溶解力を最も引出すことのできる処理温度となる。一方、処理温度が高温過ぎた場合、回収物、特に、有機成分の劣化が起きる。ポリマー成分の分解、酸化、劣化、副反応により回収物の有用性を失わないためには、220℃以下の温度で処理を行うことが好まし



い。さらに好ましくは200℃以下の温度で処理を行うことが好ましい。この温度以下で処理した場合には、回収物として再生された樹脂原料が酸化、熱劣化しないため黒化せず、また、化学結合の不規則な分解が抑制されるため再生品の化学種が限定され、再生品の品質を低下させる不要な混合物の生成がない。

【0017】本発明の処理方法および処理装置は、種々の樹脂を含む混合廃棄物に適用が可能である。特に、無機充填材あるいは無機構造体を含有する混合廃棄物に対して有効である。樹脂は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の種類を問わず適用することが可能であるが、特に熱硬化樹脂に対して効果が大きい。これらは例えば、酸無水物硬化エポキシ樹脂、アミン硬化エポキシ樹脂、フェノール硬化エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンフォーム、ウレア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂および架橋ポリエチレン樹脂等の合成樹脂を使用した樹脂製品である。また、木質材にこれらの樹脂を含浸した木質系複合材、木質材料を熱分解あるいは化学分解により化学的修飾し液化した後再び単独あるいは樹脂モノマーを添加して硬化させた化学修飾木質系プラスチック類等の天然物系材料を用いた樹脂製品にも有効である。本発明により回収することができる無機材質は、充填材、構造体、顔料、粘度調整剤、触媒、磁性体等として混合廃棄物に含有されている。これらの材質としては、例えば、ガラス、シリカ、アルミナ、マグネシア、ベリリア、ジルコニア、二酸化チタン、チタン酸カリウム、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の酸化物、窒化アルミニウム、窒化珪素等の窒化物、カーボンブラック、グラファイト、炭化珪素等の炭化物、水酸化アルミニウム等の水酸化物、マイカ、カオリン、クレー、タルク、砂、砂利等の土質、鉄粉、ステンレス粉、マグネタイト、フェロシリコン等の金属等が挙げられ、形状的にはこれらの粉末状、粒状、短繊維状、繊維状、ウスカ状、フレーク状、板状またはカプセル物である。また充填されている物質が木粉、紙粉等の木質材、シリコン樹脂、フッ素樹脂等の耐溶剤性の高い樹脂、表面改質した有機物含有マイクロカプセル等の有機系の材料である場合でも、溶剤に対する溶解性が樹脂マトリクスと十分に異なる場合には本発明を適用することが可能である。

【0018】これらの樹脂材料を使用した製品としては、磁気浮上鉄道用推進コイルあるいは浮上コイル等の超電導コイル、真空遮断器、ガス絶縁開閉装置等のスイッチギア、T型ブッシング、複合導管、樹脂モールドモーター、高圧回転機、車両用モーター、キャパシタ、含浸トランス、変流器、変圧器、プリント基板、半導体、配電制御機器、電線等の製品に使われている絶縁樹脂、封止樹脂およびカバー材等が挙げられる。

【0019】また、本発明を、樹脂を含む製品を製造す

るために用いられる製造装置あるいは器具類、例えば、混合装置、搬送装置、成形装置、成形金型等に残留、付着する樹脂廃棄物を洗浄、除去するとともに回収物を再生する目的で適用させることも可能である。また、本発明は、製品内に含まれる金属や無機物をなんら形状、組成を変性させずに有機成分を溶解除去できるため、樹脂により強固に封止された製品の分解、あるいはさらに分析に応用することができる。また、溶解した樹脂成分も、酸類による酸化分解のような複雑で複数の分解反応が同時に進行することがなく、樹脂の化学結合のうち選択的に分解切断する化学分解であるため、回収物の組成、化学結合の状態は十分に元の樹脂の原料を反映しており、樹脂原料の有機成分の分析にも応用することが可能である。回収物の分析は、形状、粒度、構成元素組成、化学結合、分子量、融点および沸点等の種々の物性を公知の手法により分析することができる。

【0020】ここで、使用する溶剤としては、基板を構成する樹脂を膨潤軟化あるいは溶解する作用を有する溶剤であれば、特に種類は限定されず、一種類のものを単独であるいは複数種類混合して用いることができる。水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液のようなアルカリ水溶液も用いることができるが、有機物である樹脂に対する親和性が大きく浸透性が高いことから、 $pK_a$ （解離定数）の大きい有機溶剤の使用が好ましい。 $pK_a$ の値は-0.2以上であることが好ましく、特に9以上であることが好ましい。使用することができる溶剤の例を、以下に示す。

【0021】すなわち、アクリル酸、アジピン酸、L-アスコルビン酸、アスパラギン、アスパラギン酸、アセチルアセトン、N-アセチルアラニン、N-アセチルグリシン、アセトアミド、アセトアルデヒド、アセトニトリル、アセトフェノン、アセトン、アゼライン酸、アデニン、アデノシン、5'-アデノシン三リン酸、5'-アデノシンリン酸、2'-アデノシンリン酸、3'-アデノシンリン酸、p-アニス酸、m-アニス酸、o-アニス酸、アニソール、アニリン、m-アニリンスルホン酸（メタニル酸）、p-アニリンスルホン酸（スルファニル酸）、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、2-アミノエタノール、2-アミノエタニチオール（システアミン）、5-(2-アミノエチル)-1H-イミダゾール（ヒスタミン）、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、o-アミノフェノール、4-アミノ酪酸、n-アミルフェニルエーテル、L-アラニル-L-アラニン、L-アラニルグリシルグリシルグリシン、β-アラニルグリシルグリシン、L-アラニルグリシルグリシン、β-アラニルグリリン、L-アラニルグリリン、β-アラニル-L-ヒスチジン（L-カルノシン）、β-アラニン、アラニン、β-アラニンアミド、アリルアミン、アリルアルコール、アルギニン、イソキノリン、イソニコチンアミド、イソニコチン酸、イソニコチン酸メチル、イソプロパノ



ール、イソプロピルフェニルエーテル、イソロイシン、イソ吉草酸、イソ酢酸、イノシン、5'-イノシンリン酸、イミダゾール、ウラシル、エタノール、エタンチオール、エチル-n-ブチルエーテル、エチルアミン、エチルフェニルエーテル、エチレンジアミン、オイゲノール、オキサロ酢酸、オクタン酸、オルニチン、カテコール、カプリル酸、キサンチン、キサントシン、吉草酸、キナルジン酸、8-キノリノール、キノリン、ギ酸、グアニジン、グアニン、グアニシン、クエン酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グリシル-DL-ヒスチジルグリシン、グリシル-L-アラニン、グリシル-L-ヒスチジン、グリシル-L-ロイシン、グリシル-β-アラニン、グリシルグリシル-L-アラニン、グリシルグリシル-L-ヒスチジン、グリシルグリシル-L-ロイシン、グリシルグリシルグリシル-L-ヒスチジン、グリシルグリシルグリシルグリシル-L-ヒスチジン、グリシルグリシルグリシルグリリン、グリシルグリシルグリリン、グリシン、グリシナムド、2-グリセリンリン酸、D-グルコース1-リン酸、γ-L-グルタミル-システニルグリシン（還元型グルタチオン）、グルタミン、グルタミン酸、グルタル酸、o-クレゾール、p-クレゾール、m-クレゾール、クロトン酸、p-クロロアニリン、m-クロロアニリン、o-クロロアニリン、2-クロロエタノール、m-クロロフェノール、o-クロロフェノール、p-クロロフェノール、p-クロロ安息香酸、m-クロロ安息香酸、o-クロロ安息香酸、p-クロロアニリン、m-クロロアニリン、o-クロロアニリン、p-クロロフェノール、m-クロロフェノール、o-クロロフェノール、3-クロロプロピオン酸、2-クロロプロピオン酸、クロロ酢酸、ケイ皮酸 (cis-)、ケイ皮酸 (trans-)、コハク酸、酢酸、酢酸エチル、サリチルアルデヒド、サリチル酸 (o-ヒドロキシ安息香酸)、サルコシン、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、m-シアノ安息香酸、p-シアノ安息香酸、o-シアノフェノール、シアノ酢酸、ジイソプロピルエーテル、ジエタノールアミン、ジエチルアミン、ジエチルエーテル、5,5-ジエチルバルビツル酸 (バルビタール)、ジエチレントリアミン、ジオキサン、シクロヘキサノン、シクロヘキサニルカルボン酸、シクロヘキシルアミン、シクロヘキセン、シクロヘプタノン、シクロペンタノン、ジクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、シスチン、システイン、シチジン、シトシン、シトルリン、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン (DOPA)、ジベンゾイルメタン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルアミン、1,3-ジメチルイミダゾリジン、ジメチルエーテル、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルグリシン、β, β'-ジメチルシステイン (ペニシラミン)、ジメチルスルホキシド、2,6-ジメチルピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、2,3-ジメチルカプトプロパノール (BAL)、(R,R)-酒石酸、d-酒石酸、シュウ酸、セリン、第三ブタノール、タウリン、チオフェノール、チロシン、1,4,7,11-テトラアザシクロテトラデカン、1,5,9,13-テトラアザシクロヘキサデ

カン、テトラヒドロフラン、テトラメチルエチレンジアミン、テノイルトリフルオロアセチルアセトン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリエチレントリアミン、トリクロロエタノール、トリクロロ酢酸、トリス (ヒドロキシメチル) メチルアミン、トリプトファン、トリフルオロアセチルアセトン、トリフロロ酢酸、トリメチルアミン、トリメチル酢酸、p-トルイジン、m-トルイジン、o-トルイジン、トレオニン、2-ナフチルアミン、1-ナフチルアミン、2-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトール、1-ナフトール、ニコチンアミド、ニコチン酸、m-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、o-ニトロアニリン、ニトロエタン、1-ニトロ-2-ナフトール、m-ニトロフェノール、o-ニトロフェノール、p-ニトロフェノール、ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロ酢酸、乳酸、尿酸、ノロイシン、バリン、バルビツル酸、ピクリン酸、ピコリン酸、L-ヒスチジルグリシン、ヒスチジン、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシプロリン、ビニル酢酸、4,4'-ビビリジン、ピペラジン、ピペリジン、ヒポキサンチン、ピメリン酸、ピラジン、ピラゾール、2,2'-ビビリジン、ピリジン、2,6-ピリジンジカルボン酸、ピリドキサル、ピリドキシン、ピルビン酸、ピロール、ピロガロール、ピロリジン、1,10-フェナントロリン、フェニルアラニン、L-フェニルアラニングリシン、フェニル酢酸、o-フェニレンジアミン、フェノール、p-フェノールスルホン酸、フェノキシ酢酸、n-ブタノール、ブチルアミン、n-ブチルフェニルエーテル、n-ブチルメルカプタン、フマル酸、プリン、p-フルオロ安息香酸、m-フルオロ安息香酸、o-フルオロ安息香酸、p-フルオロフェノール、m-フルオロフェノール、o-フルオロフェノール、フルオロ酢酸、1,3-プロパンジアミン、1,2-プロパンジアミン、プロピオンニトリル、プロピオン酸、プロピルアミン、p-プロモ安息香酸、m-プロモ安息香酸、o-プロモ安息香酸、o-プロモフェノール、プロモ酢酸、L-プロリルグリシン、プロリン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、1,6-ヘキサレンジアミン、ヘキサノール、ヘキシルアミン、ヘプタン酸、ベンジルアミン、ベンズアルデヒド、o-ベンゼンジカルボン酸 (フタル酸)、m-ベンゼンジカルボン酸 (イソフタル酸)、p-ベンゼンジカルボン酸 (テレフタル酸)、ベンゾイミダゾール、ベンゾイルアセトン、ベンゾニトリル、ホルムアミド、マレイン酸、マロン酸、マロン酸ジエチル、マンデル酸、メタノール、メチオニン、p-メチルアセトフェノン、メチルアミン、メチルエチルケトン、4-メチルピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、N-メチル-2-ピロリドン、メチルフェニルエーテル、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、モルホリン、p-ヨード安息香酸、m-ヨード安息香酸、o-ヨード安息香酸、ヨード酢酸、酪酸、リシン、リボフランビン、硫化メチル、リンゴ酸、



レソルシノール、レブリン酸、L-ロイシル、L-チロシン、ロイシン、2-フランカルボン酸、安息香酸、安息香酸エチル、安息香酸メチル等を使用することができる。

【0022】さらに、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ブタンジオール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルアセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のオキシエーテル類、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、ポリカプロラクトン等のラクトン類、 $\beta$ -プロピオラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -カプロラクタム等のラクタム類、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、ビスフェノール-A C等のフェノールおよびビスフェノール類、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、コリン等の有機アルカリ水溶液、ベンジルジメチルアミン、 $\alpha$ -メチルベンジルジメチルアミン、ジシアンジアミド、ジメチルアミノメチルフェノール、トリジメチルアミノメチルフェノール、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、およびそのアンモニウム塩類等のジアザビシクロ化合物、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-イソプロピルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類を挙げることができる。特に、アミン化合物は、 $pK_a$ 値が大きく、高塩基性であることから好ましく、第1アミンおよび第2アミンは回収樹脂をアミン系モノマーとして用いる場合に好ましく、また、第3アミンは、樹脂を触媒的に分解または溶解させるため、回収した樹脂に取り込まれる量が少ないことから、アミンを含まない回収物としてポリマー、オリゴマーまたはモノマーを得たい場合に好適である。また、溶剤を複数混合する場合には、例えば、アミン類のような樹脂の分解を促進する溶剤と、水素化分解、加水分解、あるいはアルコール分解等に必要な水素、水またはアルコール等を与える供給源となる溶剤を組み合わせる用いることが好ましい。また、溶剤に対する樹脂のぬれ性を高めることにより樹脂の溶解を効果的に促進するため、浸透性、界面活性効果のある溶

剤、添加剤を同時に用いることも有効である。これらは、例えば、オキシエーテル類、多価アルコール類、有機塩素系あるいは有機フッ素系ハロゲン含有溶剤等の溶剤や、カチオン性、アニオン性、非イオン性および両性の界面活性剤類等を挙げることができる。

【0023】このような溶剤による溶解においては、予め廃回路基板のような樹脂を含む物体を、20cmから0.5mmの大きさに粉碎しておくことが好ましい。また、溶解工程では槽内の液を加熱下に攪拌することが好ましい。攪拌方法としては、羽根状の攪拌機を用いて攪拌する方法、槽内の液と同じ液を高压で噴射して流動させ攪拌する方法、槽内の樹脂廃棄物の破砕物同士をぶつけ合わせて液を攪拌する方法、超音波を加えて攪拌する方法などがあり、これらのいくつかを組み合わせることにより、より効果的に攪拌を行なうことができる。

【0024】また、混合廃棄物より回収された回収物が、モノマー、オリゴマーまたはポリマーの混合物である場合でも、混合物のままとして、あるいは分離精製して不要物を除去して再利用することができる。さらに、溶剤への溶解度、吸着剤あるいは膜への吸着度、分配度等の差異により、抽出、洗浄、蒸留、凝集、結晶化およびクロマトグラフィ等の操作により、成分ごとに分離、精製して用いることができる。

【0025】また、このような溶剤による溶解を、それぞれの溶剤の超臨界状態で行うこともできる。臨界温度および臨界圧力を超えた超臨界状態においては、これらの溶剤は液体なみの高い分子密度と、気体に匹敵する大きな分子運動エネルギーをもっており、液体中の場合と比べて反応速度が大幅に増加するという利点を有している。

【0026】処理済みの溶剤液には、基板等の混合廃棄物を構成する樹脂が、モノマー、オリゴマー、ポリマーとして溶解あるいは沈殿物として含まれているので、これらを分離回収することにより、有価物として再利用することが可能となる。

【0027】特に、溶解された樹脂由来の成分には、架橋剤（硬化剤）を添加して硬化させることができ、こうして樹脂成形体としての再利用が可能である。架橋剤としては、ポリアミンや酸無水物、イソシアナート、過酸化物、多官能性ビニル化合物、金属酸化物など、一般の架橋剤のいずれをも用いることができる。例えば、ヘキサメチレンテトラミン、硫黄、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンペルオキシド、スチレン、ポリスルフィド、ジエチルトリアミン、トリエチレンテトラミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、トリ（ジメチルアミノメチル）フェノール、ピリジン、アミノプロピルアミン、ベンジルジメチルアミン、ピペリジン、 $m$ -フェニレンジアミン、ジシアンジアミド、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸、無水



ピロメリット酸、無水トリメック酸、無水クロレンジック酸などがある。さらに、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、メラミン樹脂またはフェノール樹脂等を、硬化剤あるいは硬化触媒として混合して硬化させることもできる。

【0028】また、こうして溶剤液から樹脂溶解成分および/または沈殿成分を分離回収し除去することにより、溶剤としての機能が回復されるので、再使用が可能となる。例えば、樹脂を含む物体を製造する製造装置には、樹脂の付着により製造を妨げる場合があるので、上記再使用が可能となった溶剤を用いて該樹脂を溶解させ、該製造装置に付着した樹脂を除去することができる。

【0029】さらに本発明においては、溶剤処理を行なう前処理として、廃回路基板等の樹脂を含む物体からハンダ、実装半導体部品、銅箔、ソルダーレジストなどを分離し除去することにより、溶剤処理の効率化を図り、また有害物質あるいは有価物の溶剤への混入拡散を防止することが可能である。実装部品を除去する方法としては、気相中あるいは液相中でハンダの融点以上の温度に加熱し、この状態で振動、超音波、風力、真空吸引、毛細管吸着等を加える方法、ハンダ接合部に融着させた治具により引き剥がす方法、ハンダ固化状態での削り落とし、切り落とし等の方法が挙げられ、これらを単独であるいは複数組合わせて行なう。ハンダ固化状態での処理としては、ドライアイスあるいは液体窒素により低温に冷却し金属としての脆性を高めた状態で、ハンダの削り落とし、切り落とし等を行なうことも有効である。

【0030】また、ハンダを電気化学的に溶解し除去する方法もある。すなわち、回路基板等の樹脂を含む物体に付着したハンダを、銅イオンを含有する電解液中で鉛およびスズイオンとして溶解するとともに、基板に接続された電極上に銅を析出回収する方法を採ることができる。このとき基板との電気的接続を確実にするため、ブラシ型電極あるいはシート型電極を用い、これを物体の金属部に接触させることが望ましい。また、こうして溶解し除去されたハンダを回収するには、ハンダ（鉛およびスズイオン）を含有する電解液中で電気分解を行ない、基板等の物体上の銅を溶解しハンダを析出回収する方法を採ることができる。

【0031】さらに、ハンダおよび実装部品の除去のために、気相あるいは液相の流体中でハンダの融点以上の温度に加熱する方法では、金属（銅箔）表面に対するハンダの濡れ性を悪くし接着力を低下させる働きを有する成分を、流体に添加することにより、ハンダをより容易に剥離除去することができるようになる。

【0032】ここで流体としては、ハンダとの間に相互作用を生じることがなく、しかもハンダの融点以上の沸点を有する液状物質が挙げられ、例えばグリセリン、エ

チレングリコール、n-オクタン等の高沸点の有機溶剤やシリコンオイル等が使用される。

【0033】金属（銅箔）表面でのハンダの濡れ性を低下させる添加剤としては、アルキルスズ化合物（例： $\text{Sn}(\text{CH}_3)_n$ ）、アリールスズ化合物（例： $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_n$ ）、アルケニルスズ化合物（例： $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$ ）、シクロペンタジエニルスズ化合物（例： $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_n$ ）、アルキニルスズ化合物（例： $\text{Sn}(\text{CCH})_n$ ）等の有機金属化合物、側鎖に金属原子が結合している高分子化合物（例： $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SnH})-)_n$ ）、主鎖に金属原子が含まれている高分子化合物（例： $(-\text{SnH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}-)_n$ ）等の有機金属高分子化合物、金属カルボニル化合物（例： $\text{Sn}(\text{CO})_n$ ）、金属シアニド（例： $\text{Sn}(\text{CN})_n$ ）、金属カーバイド（例： $\text{CaC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ ）、無機塩（例：硫酸アルミニウム、硫酸鉄、塩化鉄）、金属石鹸、陰イオン性のアルキル硫酸ナトリウム、陽イオン性のアルキルトリメチルアンモニウムクロライド、両イオン性のアルキルジメチルアンモニウムベタイン、非イオン性のポリオキシエチレンアルキルエーテル等の表面活性剤などを使用することができる。これらの添加剤は、5～0.1wt%の濃度になるように、前記液状物質に添加することが望ましい。

【0034】さらに、ハンダ溶解の加熱媒体である流体として、空気、窒素等の不活性気体を用いた場合は、これらの気体に $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、過塩素酸等の酸化性ガスを添加して、ハンダとハンダが付着している金属（銅箔）との界面を薄く酸化させることにより、ハンダの濡れ性を低下させることもできる。

【0035】さらに、溶剤処理を行なう前処理工程としては、粉体の高速吹き付け、ブラシ、ブレード、サンダー等の手段で基板表面を削り取ることにより、基板表面を覆う部材を分離除去し、溶剤処理の効率化を図り、また有害物質あるいは有価物の溶剤への混入拡散を防止することが可能である。ここで、高速で吹き付ける粉体としては、アルミナ、シリカ等の無機粉末、樹脂粉末あるいは金属粉末等が用いられる。このような前処理は、銅箔上に付着して薄いハンダ層を除去するためにも有効であり、基板表面の削り取りにより、有害物質であるハンダ中の鉛を溶剤処理工程の前に除去することができるので、溶剤中への鉛の拡散を防ぐことができる。

【0036】粉体の高速吹き付けは、ハンダが固化した状態で行なうことができるが、加熱しハンダを熔融させた状態で行なうことも可能である。ハンダが固化した状態で削り取りを行なう場合、室温での処理も可能であるが、ドライアイスまたは液体窒素により低温に冷却して行なう方がより有効である。一方、ハンダ溶解状態で粉体吹き付けを行なった場合には、粉体による毛細管作用と剥離作用とが同時に働き、ハンダの除去が効率的に行われる。



【0037】またさらに本発明においては、溶剤処理済みの回路基板等の物体からハンダ、実装半導体部品、銅箔、樹脂、ガラス繊維等を分離して回収することが容易であり、このような後処理により、有害物質の拡散を防止するとともに、有価物を分離回収・再利用することが可能である。後処理に用いることが可能な手段は、回収対象物の形態、物性によって任意に選択することが可能である。例えば、振り分け、風力選別、水力選別、比重選別、磁気選別、磁性流体選別、静電選別、渦電流選別、浮遊選別、光電選別、摩擦利用選別等の手段があり、これらを破碎、粉碎、脱水、乾燥、加熱等の適当な処理を伴って用いることができる。さらに、溶剤処理後のハンダ（鉛）を含む残渣については、真空中で加熱することにより、蒸気圧の高い鉛のみを低温で蒸発させて分離回収することができ、有害物質を高い効率で分離回収することが可能である。また、樹脂を含む物体を構成する物質を効率的に分離回収することができるので、該分離回収された物質を分析することにより、物体の構成成分を明らかにすることも可能である。このとき、分離回収された物質の分析は、必要に応じて、例えば、ガスクロマトや質量分析等の分析方法を用いて実施することができる。

#### 【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基いて説明する。

【0039】図1は、第1の発明の混合廃棄物の処理装置の一実施例を概略的に示す図である。

【0040】実施例の処理装置は、混合廃棄物を熱媒体1であるシリコンオイル中に封入する封入機2と、この封入機2から供給される混合廃棄物を、熱媒体1に浸漬した状態で加熱する加熱反応槽3と、この加熱反応槽3に熱媒体1を供給しながら槽3内に循環流を形成する熱媒体供給循環機4と、この熱媒体1の上層に浮遊している樹脂の溶融成分を引き抜き口5を通して引き抜き引き抜き機6と、加熱溶融槽3の下部から固形物を排出させる固形物排出弁7と、同じく加熱溶融槽3の下部から溶融液化した金属を排出させる溶融金属排出弁8とを備えている。

【0041】この処理装置による混合廃棄物の処理は、以下に示すように行なわれる。

【0042】すなわち、まず冷蔵庫等の断熱材に使用されている発泡ウレタン樹脂や被覆電線、ハンダが付着した回路基板等を含む混合廃棄物は、10cm角程度に粗破碎され、常温の熱媒体1が貯留された封入機2内に投入される。封入機2には、ピストン式の圧入機9および可動式のスリット10がそれぞれ設けられており、圧入機9による押し入れとスリット10の開閉により、混合廃棄物を加熱反応槽3内に送り込むことができるようになっている。

【0043】一方、加熱反応槽3内には、熱媒体1であ

るシリコンオイルが予め所定の位置まで収容されており、槽の外壁を取り囲んで配置されたヒーター11により、熱媒体1は300℃以下の所定の温度に均一に加熱されている。この熱媒体1中に封入機2から混合廃棄物を供給し、所定の温度を保つように制御すると、発泡ウレタン樹脂が軟化あるいは流動化し始め、この発泡樹脂に含有された発泡剤等のガスが放出される。そして、軟化あるいは流動化したウレタン樹脂成分12は、熱媒体1であるシリコンオイルの上層部に滞留する。

【0044】また、ハンダなどの融点の低い金属は溶融し、かつこの溶融金属13は、熱媒体1よりも比重が大きいので、加熱反応槽3の下部に沈降し堆積する。沈降堆積した溶融金属13は、溶融金属排出弁8から排出される。発泡ウレタン樹脂が軟化あるいは流動化した状態を保つ温度にコントロールしながら加熱し、加熱反応槽3内に滞留させるが、このとき熱媒体1による加熱の効果を高めるために、熱媒体供給循環機4を用いて熱媒体1に強制的に緩やかな循環流を発生させる。

【0045】また、電線のような、比重の大きい樹脂-金属（金属線または金属片）複合体は、加熱反応槽3内で固形物14の状態を維持したまま、槽内下部に設けられた傾斜スクリーン15上を緩やかに下り、固形物排出弁7から排出される。なおこのとき、熱媒体供給循環機4により熱媒体1の循環流を加熱反応槽3の下部から送り込むことで、スクリーン15への固形物14の固着を防止することができる。こうして排出された固形物14は、急速に冷却すると、樹脂被覆の表面が劣化して剝離しやすくなるので、急冷した後劣化した樹脂被覆を剝し、樹脂部分と金属部分とに分けて回収することができる。また、比重分離槽16で比重により分別回収することも可能である。

【0046】さらに回収された樹脂固形物は、例えば5mm以下に粉碎し、他の廃棄物ルートから回収された樹脂や繊維質のダスト等と混合して炉内で燃焼させることができる。そして、この燃焼炉のエネルギー（燃焼熱）を利用して熱媒体1を温めることで、エネルギーのより有効な利用を図ることができる。

【0047】発泡樹脂から放出された発泡剤等のガスは、加熱反応槽3上部のガス排出口からガス吸着槽17に導かれ、ここで無害化処理される。ガスの主成分は、発泡ウレタン樹脂から排出されたフロンと、電線の被覆材である塩化ビニル樹脂から発生する塩化水素等であり、水洗で塩化水素を除去した後、フロン分解工程でフロンが分解処理される。フロンの分解方法としては、触媒分解法、燃焼法、プラズマ分解法、超臨界分解法など種々の方法がある。

【0048】十分にガスの放出発生が行なわれた後、加熱反応槽3内にさらに熱媒体1を供給し液面を上昇させることにより、軟化あるいは流動化した樹脂12が、熱媒体1上層部の中心にある引き抜き口5から引き抜かれ



る。こうして樹脂回収槽18に回収された樹脂には、熱媒体1分解物の混入が極めて少ないため、成形用の樹脂原料等として再利用することが可能である。

【0049】次に、本発明の混合廃棄物の処理装置および処理方法の別の実施例について説明する。

【0050】図2に示す処理装置においては、加熱反応槽3内に比重の異なる2種類の熱媒体1例えばシリコンオイルが、上下2層をなすように収容されており、封入機2には比重の小さい方の熱媒体1aが貯溜されている。すなわち、加熱反応槽3内に、まず比重の大きい方の熱媒体1bが下から40%の高さまで入れられ、その上に比重がより小さい熱媒体1aが下から70%の高さまで収容されており、加熱反応槽3の外壁に取り付けられたヒーター11により、比重の大きい熱媒体1bは200℃の温度に、比重の小さい熱媒体1aは250℃の温度にそれぞれ加熱されている。

【0051】この処理装置による混合廃棄物の処理は、以下に示すように行なわれる。

【0052】まず発泡ウレタン樹脂や被覆電線、ハンダが付着した回路基板等を含む混合廃棄物は、粗破碎された後、常温の熱媒体1aが貯溜された封入機2を経て、加熱反応槽3内の小比重の熱媒体1a中に送り込まれる。そして、250℃の温度に加熱制御されたこの熱媒体1a中で、発泡ウレタン樹脂が軟化あるいは流動化し始め、発泡樹脂に含有された発泡剤等のガスが放出される。そして、軟化あるいは流動化したウレタン樹脂成分12は、小比重の熱媒体1a上層部に滞留する。一方、混合廃棄物に含まれるハンダなどの低融点金属は加熱熔融し、かつ200℃に加熱保持された大比重の熱媒体1bよりもさらに比重が大きいため、加熱反応槽3の下部に沈降し堆積する。この熔融金属13は、熔融金属排出弁8から排出される。また、電線のような樹脂被覆金属線や金属片などの固形物14と、金属を含まない熱可塑性樹脂とは、比重が異なるため、2種類の熱媒体1の比重を適宜調整することで、樹脂と金属との分離能を高めることができる。すなわち、加熱反応槽3内の下部に貯溜された比重の大きい熱媒体1bよりも比重が僅かに小さい熱可塑性樹脂の熔融物19は、大比重の熱媒体1bと上層のより小比重の熱媒体1aとの界面まで浮上するため、その界面の高さに設けられた側部引き抜き口20から槽外へ引き抜き、分離回収することができる。また、電線等の樹脂被覆金属線や金属片のような熔融しない固形物14は、槽内下部に設けられたスクリーン15上を緩やかに下り、固形物排出弁7から排出される。

【0053】さらに、本発明の処理装置の別の実施例について説明する。

【0054】図3に示す処理装置では、加熱反応槽3の内部に円筒管型のヒーター21が設けられ、また加熱反応槽3内に収容された熱媒体1を均一に加熱し、混合廃棄物に対する加熱効果を高めるために、攪拌機22が配

設され、攪拌羽根がヒーター21の外周面に沿って回転するようにになっている。さらに、熱媒体1の循環ルートの一部が封入機2の外周に配置され、封入機2から加熱反応槽3内に供給される混合廃棄物が、この循環予熱部23により予熱されるようになっている。

【0055】また、図4に示す処理装置では、加熱反応槽3の内部に円筒管型のヒーター21が設けられるとともに、封入機2の加熱反応槽3への接続口に回転式の破碎機24が配置され、封入機2から送り出された混合廃棄物が、この破碎機24により3cm角程度に破碎されてから加熱反応槽3内に供給されるようになっている。さらに、図5に示す処理装置では、加熱反応槽3が傾斜管形状を呈しており、かつこの傾斜管型の反応槽3内に攪拌機22が配設されている。

【0056】これらの図3乃至図5に示す処理装置によっても、前記した実施例と同様に、ハンダなどの付着金属、樹脂被覆電線、発泡ウレタン樹脂等を含む混合廃棄物を、加熱反応槽3内で液状の熱媒体1中に浸漬し、制御された温度に加熱することにより、発泡樹脂等を液化あるいは流動化するとともに発泡樹脂内に含まれている発泡剤等のガスを放出させて回収し、また電線被覆材などの樹脂を劣化させて剥離除去し、さらにハンダなどの低融点金属を熱媒体1中に溶解させることなく回収することができる。また、こうして分離回収された樹脂や金属は、再び使用することができ、さらに分離回収された樹脂を燃焼させて熱媒体を温めることで、熱エネルギーの点で資源の有効活用を図ることができる。

【0057】次に、第2の発明の実施の形態について説明する。

【0058】図6は、本第2の発明により、樹脂混合廃棄物、例えば、廃回路基板を溶剤処理する方法のフローを示す。

【0059】この方法は、図に示すように、前処理工程と、前処理された樹脂混合廃棄物を溶剤に浸漬し、基板を構成する樹脂を膨潤軟化あるいは溶解させる溶剤処理工程と、溶剤処理後の樹脂混合廃棄物から有価物を回収する分離回収工程と、さらに有価物の回収を行なう後処理工程と、処理後の溶剤の成分等を分析する分析工程と、この分析結果に応じて処理後の溶剤を再生する溶剤再生工程とから成る。

【0060】樹脂混合廃棄物は、前処理工程で分離可能な部品、部材が分離回収された後、溶剤処理工程において、溶剤によって樹脂が膨潤軟化あるいは溶解される。前処理を行なうことにより、溶剤処理を阻害する層や部材が予め除去回収されるので、溶剤処理が容易であるうえに、溶剤処理の際の不純物の混入を防止することができる。溶剤処理工程を経た樹脂混合廃棄物は、バインダである樹脂が膨潤軟化あるいは溶解されて、部材ごとの分解・分離が極めて容易な状態となっており、分離回収工程において容易に有価物が分離回収され、さらに後処



理工程を経ることにより、有価物がより完全に分離回収される。また分離回収工程においては、使用後の溶剤からも有価物が分離回収される。

【0061】分離回収工程から得られる回収品は、溶剤による処理を経て分離回収されたものであるため、高効率の分離あるいは選択的な分解がなされており、特に付加価値の高い有価物である。回収される部材のうちで、例えば基板に用いられている樹脂由来の回収成分としては、熔融再成形が可能な樹脂、オリゴマー、モノマーが挙げられ、そのまままたは適当な硬化剤等の成分を添加するかあるいは他樹脂に混合し、熔融再成形して樹脂硬化物として用いられる。また、分解生成物から有用成分のみを抽出・精製し、キレート剤、沈殿剤、凝集剤、界面活性剤等の有用試薬として再利用することも可能である。さらに、基板に用いられているガラス繊維等の無機成分は、焼焼等の処理を経ることなく、溶剤処理により温和な条件で樹脂等の付着物が分離除去されているので、劣化が少ない。さらに、カーボン、タール等の付着がないので、高付加価値の有価物として、例えば樹脂に対する無機充填材として、複合材料中であるいは熔融再成形して単独で再利用することができる。

【0062】こうして有価物が分離回収された後の溶剤は、分析工程において、溶剤としての劣化状態が適宜把握され、溶剤としての機能を保持しているか否かが調べられる。そしてこの分析結果に応じて、溶剤再生工程において、減少成分の補充や不要不純物の除去等が行なわれて、使用可能な機能を有する溶剤として再生され、溶剤処理工程に送られて再使用される。

【0063】また、このようなフローにより溶剤処理を行なうための装置の例の概略を、図7に示す。

【0064】この処理装置においては、溶剤処理を加速する手段として加熱装置25および超音波発生装置26をそれぞれ備えた溶剤処理槽27に、溶剤蒸留回収槽28が接続されている。これらの2つの槽と凝縮器29および溶剤タンク30は、それぞれ配管により連結されて循環路を形成しており、溶剤蒸留回収槽28での蒸留により溶剤のみが気化し、この溶剤蒸気が、凝縮器29で再び凝縮されて溶剤タンク30に一時的に貯溜され、再びポンプ31によって溶剤処理槽27に供給されて再使用されるようになっている。

【0065】溶剤処理槽27に投入された樹脂混合廃棄物32は、溶剤に不溶な成分のみを溶剤処理槽27内に残し、溶出成分は、溶剤とともに溶剤蒸留回収槽28に移動する。そして、溶剤による抽出溶解と溶剤の蒸留を繰り返すことにより、溶出した成分が濃縮され、溶解成分回収槽33に回収される。

【0066】溶剤蒸気の凝縮器29と溶剤タンク30との間には、溶剤中の成分を分析する装置34が配設されている。分析装置34としては、溶剤として機能の劣化状態を検知することができる装置であれば、特に種類は

限定されない。例えば、ガスクロマトグラフィ、液体クロマトグラフィ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ、イオンクロマトグラフィ等のクロマトグラフィ分析装置、赤外分光、可視・紫外分光、ラマン、原子吸光、重量等のスペクトル分析装置、光散乱測定、電導度測定、pH測定等の装置が挙げられ、これらの装置を単独でまたは複数組合わせて用いることができる。これらの分析装置34を、溶剤処理装置に隣接して設置し、サンプリングしたものをその都度分析することもできる。

【0067】さらに、これらの分析装置34と溶剤タンク30との間には、濾過処理装置35が流路切替装置36を介して接続され、さらに添加剤タンク37が配設されており、分析結果に応じて溶剤に必要な機能を再生付与するようになっている。なお、溶剤再生装置としては、濾過処理装置35の他に、吸着処理装置、イオン交換樹脂塔のような不純物の除去および劣化・減少成分の添加等を行なう装置が使用され、溶剤処理装置に隣接してあるいは処理装置中に組込まれて設置される。さらに、図6にフロー図で示す実施例においては、例えば、廃回路基板を処理する場合、前処理工程で、溶剤処理の効率化、および有害物質または有価物の溶剤中への混入拡散を防止する目的で、ハンダ、実装半導体部品、銅箔、ソルダーレジスト等が分離除去される。図8は、加熱によるハンダ熔融と掻き取り用スクレイパーブレードを用いた実装半導体部品の除去装置を示す。図において、符号38は供給ホッパー、39は廃回路基板、40は実装半導体部品、41は搬送ローラー、42はヒーター、43はスクレイパーブレード、44は基板回収箱、45は実装部品回収箱をそれぞれ示している。また、図9は粉体吹き付けによるハンダの除去装置を示し、図において、符号46はハンダ付着廃回路基板、47はサンドブラスト処理槽、48は保持治具、49はアルミナ、シリカ等の無機粉末、50は粉体噴射口、51は噴射ポンプをそれぞれ示している。

【0068】さらに、後処理工程では、溶剤で処理され樹脂の膨潤軟化または溶解により、分解あるいは分離が容易な状態となった基板から、ハンダ、実装半導体部品、銅箔、樹脂、ガラス繊維等の構成部材が分離回収される。衝撃剪断型破碎とサイクロンによる風力選別により、銅とガラス成分とを分離する装置を、図10に示す。図において、符号52はフィーダー、53はハンマー、54は噴射ポンプ、55はサイクロン、56は軽量回収成分（ガラス成分）、57は重量回収成分（銅）をそれぞれ示している。

【0069】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例について説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明を具体化した例を示したものであり、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0070】実施例1



冷蔵庫等の断熱材に使用されている発泡ウレタン樹脂と被覆電線の屑、およびハンダが付着した板材（回路基板）等を含む混合廃棄物を、10cm角程度に粗破碎して封入機に投入し、図1に示す処理装置を用いて加熱処理を行なった結果、一回のスリット10の移動による封入量約50kg当たり、軟化あるいは流動化した樹脂13kgが、加熱反応槽3の上部の引き抜き口18から引き抜き回収された。また、加熱反応槽3下部の固形物排出弁7から排出された樹脂被覆固形物を急速に冷却すると、樹脂被覆の表面が劣化して剥離しやすくなり、熱媒体1による加熱処理を施さない場合と比較して、樹脂被覆の剥離除去および金属線の分離回収が容易となることがわかった。これらの固形物からは約34kgの金属が分離回収されたが、分離された金属は鉄、銅、アルミニウム等を多く含んでおり、比重分離等の手段を用いて分別回収することが可能であった。さらに、熔融金属排出弁8からは、約2kgの熔融状態のハンダが回収された。

#### 【0071】実施例2

実施例1と同じ混合廃棄物を、図2に示す処理装置を用いて加熱処理を行なった。その結果、一回のスリット10の移動による封入量約50kg当たり、軟化あるいは流動化した樹脂13kgが、加熱反応槽3上部の引き抜き口18から引き抜き回収された。また、比重の異なる2種類の熱媒体1a、1bの界面の高さに設けられた側部引き抜き口20からは、金属を含有しない熱可塑性樹脂（熔融物）約4kgが取り出された。さらに、加熱反応槽3下部の固形物排出弁7から排出された固形物からは、約30kgの金属が分離回収され、熔融金属排出弁8からは約2kgの熔融状態のハンダが回収された。

#### 【0072】実施例3～5

実施例1と同じ混合廃棄物を、図3乃至5に示す処理装置を用いてそれぞれ加熱処理を行なった。その結果、一回のスリット10の移動による封入量約50kg当たり、軟化あるいは流動化した樹脂13kgが、加熱反応槽3上部の引き抜き口18から引き抜き回収された。また、加熱反応槽3下部の固形物排出弁7から取り出された固形物から、約34kgの金属が分離回収された。分離された金属は鉄、銅、アルミニウム等を多く含んでおり、比重分離等の手段を用いて分別回収することが可能であった。さらに、熔融金属排出弁8から、約2kgの熔融状態のハンダが回収された。

#### 【0073】（ハンダの分離除去）廃回路基板に対して

溶剤処理を行なう前処理として、回路基板上のハンダを分離除去し、ハンダおよび金属（銅）をそれぞれ回収する実験を行なった。

#### 【0074】実験例1～16

まず、ハンダの分離および銅の回収装置の一例について説明する。

【0075】この装置は、図11に示すように、回路基板投入部58と、ハンダの分離除去槽59と、ハンダ除去後の回路基板の破碎機60、および銅の回収部61とから成り、投入部58のホッパー62に投入された廃回路基板63は、ベルトコンベアー64によりハンダの分離除去槽59に運ばれ、この槽内で、共晶状態のPb-Snハンダの融点（183℃）以上の190～350℃の温度に設定加熱された分離液65中に浸漬される。分離液65は、グリセリン、エチレングリコール、n-オクタン等の高沸点の有機溶剤に、金属（銅）に対するハンダの濡れ性を低下させる添加剤を添加したものである。また、このような分離液65中の廃回路基板63には、底部に設置された超音波発生器66から発せられた超音波が照射され、金属（銅）からのハンダの剥離が促進されるようになっている。剥離したハンダはハンダダунк67に回収され、また分離液65の上澄み液は上澄みタンク68に溜めて回収される。さらに、ハンダが剥離除去された回路基板69は、破碎器60により200μm程度の粒径に微粉碎され、得られた粉末が銅回収部61に運ばれ、まず気流遠心型比重分離装置70により、ガラス繊維や熱硬化樹脂の粉末が分離された後、静電分離装置71によりCuリッチ粉72と絶縁物リッチ粉73とに分別され、Cuリッチ粉72から銅が回収されるようになっている。

【0076】次に、このような構造の装置に、当社製のノート型パーソナルコンピュータから得た廃回路基板（ハンダ鉛4.2wt%、銅24wt%、ガラス繊維30wt%、エポキシ樹脂15wt%、その他のモールド用樹脂26.8wt%）を投入し、分離液として、グリセリンに表1に示す添加剤を1wt%の割合で添加した液を用い、これを220℃に加熱してハンダの分離および銅の回収を行なった。ハンダの分離除去槽59から排出される回路基板を取り出して鉛の含有率（濃度）を調べたところ、表1に示す結果が得られた。

#### 【0077】

#### 【表1】



実験例	添加剤の種類	鉛含有濃度 (ppm)
1	アルキルスズ化合物 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	40
2	アリースズ化合物 $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	50
3	アルケニルスズ化合物 $\text{Sn}(\text{CHCH})_4$	200
4	シクロペンタジエニルスズ $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$	150
5	アルキニルスズ化合物 $\text{Sn}(\text{CCH})_4$	80
6	有機金属高分子化合物 $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SnH})-)_n$	70
7	有機金属高分子化合物 $(-\text{SnH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-)_n$	300
8	金属カルボニル $\text{Sn}(\text{CO})_n$	100
9	金属シアニド $\text{Sn}(\text{CN})_n$	95
10	金属カーバイド $\text{CaC}$	120
11	無機塩(硫酸アルミニウム)	150
12	金属石鹼 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COONa}$	300
13	アルキル硫酸ナトリウム $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OSOONa}$	200
14	7-トリメチルアミノ-1,5-ナフタレンジオール $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	500
15	7-トリメチルアミノ-1,5-ナフタレンジオール $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{COO}$	450
16	ポリオキシエチレンポリオキシエチル $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	350
比較例	無添加	42000

このように表1から、実験例1～16の処理により、回路基板に含まれる鉛がほぼ完全に(例えば実験例1では、処理後の鉛の含有濃度が0.004%であり、除去率は99.9%)除去されることがわかった。また実験例1において、銅の回収部で回収されるCuリッチ粉を定量して銅の回収率を調べたところ、回路基板に含まれる銅の約85wt%を回収することができた。

#### 【0078】実験例17

まず、この実験例に用いる装置のハンダの分離除去槽について説明する。

【0079】この装置では、図12に示すように、ハンダの分離除去槽59が、振動発生器74が付設されたチェーンコンベアー75と、キャリアガスである空気76と酸化性ガスであるオゾン77との混合ガスの噴射口78、および余分のガスの排出口79とを備えており、2つ開閉扉を設けたバッチ式入り口部80から搬入された廃回路基板63が、チェーンコンベアー75に吊り下げられて移動してゆき、移動過程で、空気とオゾンとの混合ガスの吹き付けおよび振動により、金属(銅)に対する濡れ性が低下したハンダが振り落とされ、落下したハンダが、ハンダ回収槽81に回収されるようになっている。なお、このようなハンダの分離除去部を除いてその他の部分は、図11に示す装置と同様に構成されている。

【0080】次いで、この装置を用いて、実験例1～16と同じ廃回路基板を、230℃の温度に加熱処理した。ハンダの分離除去槽59から排出される回路基板を取り出して鉛の含有率(濃度)を調べたところ、200ppm(0.

02wt%)であり、鉛の除去率は99.5%であった。また、銅の回収部で得られるCuリッチ粉を定量して銅の回収率を調べたところ、回路基板に含まれる銅の約85wt%を回収することができた。実験例18

回路基板上的ハンダを電気化学的に分離除去し銅等を回収する方法について説明する。

【0081】この方法では、まず前処理工程で、廃回路基板からネジ止めコネクタ類や実装された半導体部品を分解分離した後、図13に示すように、ハンダ溶解銅回収工程において、この廃回路基板82を、銅イオンを含有する電解液83例えば硝酸銅水溶液中に浸漬し、プラシ型電極84を用いて電解を行ない、回路基板82に付着したハンダを溶解するとともに、白金等の電極85に銅イオンを析出させて回収する。次いで、中間処理工程において、ハンダが分離除去された回路基板に対して、破碎、粉碎、研磨等の処理を行なう。この工程は、例えば多層板において、銅が表面に十分に露出してしない場合などに有効である。

【0082】次いで、銅溶解ハンダ回収工程において、図14に示すように、中間処理が施された回路基板82を、ハンダ溶解液86例えば硝酸鉛および硝酸スズの水溶液中に浸漬して電気分解を行ない、回路基板上的銅を溶解するとともに、白金等の電極85に鉛およびスズイオンを析出させて回収する。なお、ハンダ溶解銅回収および銅溶解ハンダ回収工程では、回路基板との良好な接続のために、や導電性シートが使用される。最後に後処理工程において、処理後の基板樹脂および/またはガラス繊維を回収する。こうして回収された基板樹脂やガラ



ス繊維は、金属成分が高い効率で除去されており、極めて付加価値が高い。

【0083】なお、ハンダ溶解銅回収工程において、電気回路に発生する電力は、蓄電池に回収することができ、これを安定化電源を通して電圧を調整した後、銅溶解ハンダ回収工程において、電気分解の補助電源として利用することができる。

【0084】次に、この方法を用いて、廃回路基板の処理を行なった。

【0085】すなわち、コネクタ類や実装部品を分離した廃回路基板に白金製ブラシ形状の電極を接触させて、0.5モル/lの硝酸銅水溶液中に浸漬し、さらに同じ電解液中に白金板電極を浸漬した。この時点での基板からのハンダの溶解は遅いが、白金板電極とブラシ状電極とを電気的に接続すると、これらを正極、負極とする起電力が生じ、白金板電極上に銅が析出し始めるとともにハンダの溶解が加速された。電気回路中に発生した起電力は約0.47Vであり、銅の析出はハンダが全て溶出するまで続いた。白金板電極上に析出した銅を回収したところ、純度99%以上の高純度銅が得られた。

【0086】次いで、銅が析出した白金板電極を新しい白金板電極に取替え、電気回路中に安定化電源を設置した。安定化電源を接続し電圧を与えたところ、電気分解により白金板電極上に鉛が析出し始めるとともに、ブラシ型電極に接触した廃回路基板上の銅が溶解し始めた。さらに電気分解を継続すると、スズが白金板電極上に析出した。白金板電極上に析出した鉛およびスズを回収して重量を測定したところ、廃基回路基板上に付着していたハンダの99%以上が回収されたことがわかった。

#### 【0087】実施例6

次に、前処理工程でハンダが分離除去された回路基板の廃棄物に対して、図7に示す装置により、有機溶剤としてエチレンジアミンを用いて溶剤処理を行ない、樹脂溶

解液を得た。得られた溶解液から成分をテトラヒドロフランを使用して抽出し、ゲルパーミエーションカラムにより精製し、平均分子量700の樹脂由来の成分を回収した。この回収成分を凝集剤として用い、サンプルとしてアジピン酸ナトリウムの5wt%液を処理したところ、アジピン酸ナトリウムは凝集沈殿して0.5%以下の濃度に行うことができ、凝集剤として有用であることが確認できた。また、溶剤処理後、樹脂溶解液から分離された基板からは、高品質のガラス繊維等の無機成分を容易に分離回収することができた。

#### 【0088】実施例7～24

表2に示す樹脂廃棄物（充填剤等の無機物を含有する。）を、同表に示す粒径に粉砕した後、エチレンジアミン（ED）、イミダゾール（I）、ピリジン（P）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMS）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、1,3-ジメチルイミダゾリジノン（1,3-DMI）、1,4-ジメチルイミダゾリジノン（1,4-DMI）、1,5-ジメチルイミダゾリジノン（1,5-DMI）、1,6-ジメチルイミダゾリジノン（1,6-DMI）の各有機溶剤と混合し、樹脂分を溶解した。溶解は、表2に示す温度に加熱し、回転羽根で攪拌しながら行なった。次いで、樹脂溶解液から沈殿法により残渣を分離除去した後、残渣が分離された樹脂溶解液から蒸留により溶剤を分離し、樹脂由来の有機成分を回収した。

【0089】こうして回収された有機成分に、表2に示す架橋剤を加えて硬化させたところ、それぞれ成形体が得られ、再利用することができた。また、樹脂溶解液から分離された残渣は、表2に示す新たに成形された樹脂に混合することができ、充填剤としての再利用が十分に可能であった。

#### 【0090】

#### 【表2】



実施例	樹脂廃棄物の種類	粉碎粒径 ( $\mu\text{m}$ )	溶剤の種類	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	架橋剤の種類	残渣を充填する樹脂
7	熱硬化性エポキシ樹脂	5000以下	ED	110	無水ヘキサヒドロフタル酸	ポリプロピレン
8	アミン硬化性エポキシ樹脂	5000以下	ED	110	無水ヘキサヒドロフタル酸	ポリ塩化ビニル
9	不飽和ポリエステル樹脂	50以下	ED	110	無水ヘキサヒドロフタル酸	ポリスチレン
10	熱硬化性エポキシ樹脂	50000以下	I	200	無水ヘキサヒドロフタル酸	ポリ塩化ビニル
11	フェノール樹脂	50以下	I	210	無水ヘキサヒドロフタル酸	ポリプロピレン
12	フェノール硬化性エポキシ樹脂	50以下	I	100	無水ヘキサヒドロフタル酸	ポリ塩化ビニル
13	ポリウレタン	50000以下	P	115	無水テトラヒドロフタル酸	ポリスチレン
14	尿素樹脂	50以下	P	100	無水テトラヒドロフタル酸	熱硬化性エポキシ樹脂
15	メラミン樹脂	50以下	P	115	無水テトラヒドロフタル酸	アミン硬化性エポキシ樹脂
16	アクリル樹脂	50以下	P	115	無水テトラヒドロフタル酸	不飽和ポリエステル樹脂
17	ポリエチレン	50以下	ED	110	無水テトラヒドロフタル酸	ポリ塩化ビニル
18	熱硬化性エポキシ樹脂	100以下	DMF	150	無水フタル酸	ポリプロピレン
19	アミン硬化性エポキシ樹脂	100以下	DMS	130	無水フタル酸	ポリプロピレン
20	不飽和ポリエステル樹脂	100以下	NMP	200	無水フタル酸	ポリ塩化ビニル
21	ポリプロピレン	50以下	1,3DMI	200	無水フタル酸	ポリスチレン
22	ポリ塩化ビニル	50以下	1,4DMI	200	無水メチルナフタレン	熱硬化性エポキシ樹脂
23	ポリスチレン	50以下	1,5DMI	150	無水メチルナフタレン	アミン硬化性エポキシ樹脂
24	ポリ塩化ビニル	50以下	1,6DMI	150	無水メチルナフタレン	不飽和ポリエステル樹脂

## 実施例25

前処理工程でハンダが除去され実装部品が取り外された後の廃回路基板に対して、超臨界状態の水等を用いて回路基板を構成する熱硬化性樹脂を溶解し、金属銅等を回収した。

【0091】まず、樹脂溶解装置について説明する。

【0092】この装置は、図15に示すように、回路基板の粉碎装置87と、基板砕成物と水とを混合したスラリーを昇圧して輸送する混合物輸送ポンプ88と、水を昇圧して輸送・供給する水ポンプ89と、酸化剤を昇圧して輸送・供給する酸化剤ポンプ90と、水と酸化剤との混合物を加熱昇温する熱交換器91と、この混合物とスラリー状の被処理物とを収容して反応させるヒータ付き反応管92および冷却器93と、背圧弁94とを備えている。なお、装置各部は、ステンレス鋼、チタン、ハステロイ、インコネルのような、耐熱および耐圧性を有し高い耐腐食性を有する材料により構成することが望ましい。

【0093】この装置において、基板投入口から供給された回路基板は、粉碎装置87により粉碎される。粉碎装置としては、例えば粗砕機であるシュレッダーや咀嚼機や旋動破砕機、中間粉碎機であるカッターミルやロー

ル粉碎機やコーン粉碎機やハンマーミル、微粉碎機であるボールミルや振動ボールミルなどが挙げられる。基板砕成物は、直ちに水と混合されてスラリー状の混合物となり、混合物輸送ポンプ88により昇圧、輸送される。

【0094】他方、水ポンプ89により昇圧され輸送された水に、酸化剤ポンプ90により昇圧され輸送された空気、酸素または過酸化水素等の酸化剤が混合される。そして、熱交換器91を経て昇温された後、混合体輸送ポンプ88により輸送されたスラリー状の混合物と合流し、次いでヒータ付き反応管92に入る。この反応管92内部の圧力は、ポンプと背圧弁94とにより制御されるようになっている。ヒータ付き反応管92内で、水の臨界点である374.2 $^{\circ}\text{C}$ 、22.1MPa以上の温度および圧力に加熱・加圧されることで、流体中の樹脂成分が迅速に分解し溶解される。反応管を出た混合物は、熱交換器91により冷却され、続いて冷却器93によりさらに冷却された後、背圧弁94を通過して減圧され、出口で回収される。

【0095】このような装置を用いて、ハンダ溶解と表面研磨により実装部品とハンダをそれぞれ除去した回路基板を、該回路基板に含まれる樹脂の完全酸化に必要な量の2倍の過酸化水素水を酸化剤として用いて溶解処理



した。粉碎装置87としては、旋動破砕機とロール粉碎機と振動ボールミルとを組み合わせたものを用い、平均粒径 $300\mu\text{m}$ まで微粉碎した。ヒータ付き反応管92での処理温度および圧力は、入口部分において、 $380^{\circ}\text{C}$ 、 $24\text{Mpa}$ とし、反応管中における滞留時間は30分に調節した。処理後の混合物をろ過し、銅とガラス繊維を回収した。ろ過後の溶液中の全有機炭素を測定したところ、濃度は $15\text{ppm}$ 以下であった。また、濾過前の混合物中のダイオキシン類を分析したところ、検出限界以下であった。

#### 【0096】実施例26

図15に示す装置を用い、実施例25と同様に前処理を行なった回路基板を溶解処理した。粉碎装置87としては、旋動破砕機とロール破砕機とを組み合わせたものを用い、ヒータ付き反応管92での処理温度および圧力は、 $300^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{Mpa}$ とした。処理後の混合物から固形分を分離し電気炉で乾燥させたところ、ガラス繊維は脆性化していなかった。実施例24と同様にボールミルによりガラス繊維分を粉碎し、同じ篩で分別して篩上残留成分の組成を分析したところ、銅純度は81%であった。

#### 【0097】実施例27

ハンダ溶融と表面研磨により実装部品とハンダとをそれぞれ除去した回路基板から、 $24.5\text{mm}$ 四方を切り出したものを、内容積 $122\text{cc}$ の圧力容器と電気炉から構成された回分式の装置を用いて溶解処理した。被処理片と $38.4\text{cc}$ の水とを圧力容器に投入し、密閉して $380^{\circ}\text{C}$ 、 $24\text{Mpa}$ の反応条件で2時間処理した。処理後の基板片を観察したところ、各層はピンセットで容易に剥離することができ、銅箔とガラス繊維とを手で選別することができ、かつガラス繊維は脆性化していた。

#### 【0098】比較例

図15に示す装置を用い、実施例25と同様に前処理を行なった回路基板を溶解処理した。粉碎装置87としては、旋動破砕機とロール破砕機とを組み合わせたものを用い、ヒータ付き反応管92での処理温度および圧力は、 $150^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5\text{Mpa}$ とした。処理後の混合物から固形分を分離し電気炉で乾燥させた後、実施例24と同様にボールミルによりガラス繊維分を粉碎し、同じ篩で分別して篩上残留成分の組成を分析したところ、銅純度は44%であった。

#### 【0099】実施例28

前処理工程でハンダが除去され実装部品が取り外された後の廃回路基板に対して、超臨界状態の水等を用いて回路基板を構成する熱硬化性樹脂を溶解し、金属銅等を回収した。

#### 【0100】まず、樹脂溶解装置について説明する。

【0101】この装置は、図16に示すように、基板破砕物と水とを混合した混合体を溜め置く供給槽95と、開閉バルブA96と、高压容器A97と、開閉バルブB98と、水を昇圧して輸送・供給する高压ポンプA99

と、同じく水を昇圧して輸送・供給する高压ポンプB100と、水を加熱昇温する熱交換器101と、水と混合体を収容して反応させるヒータ付き反応管102と、冷却器103と、分離器104と、背圧弁105と、高压容器B106と、開閉バルブC107と、開閉バルブD108と、開閉バルブE109および水ポンプ110を備えている。なお、装置各部は、ステンレス鋼、チタン、ハステロイ、インコネルのような、耐熱、耐圧性を有し高い耐腐蝕性を有する材料により構成することが望ましい。この装置において、供給槽95に溜め置かれている基板破砕物と水との混合体のうち、比重が水より大である基板破砕物が、開閉バルブA96と開閉バルブB98の開閉により、重力沈降によって高压ポンプA99の吐出側の配管に流れ込む。高压容器A97中には常時水が満たされている。開閉バルブA96が開の場合は開閉バルブB98を閉とすることにより供給槽95内部を特に加圧すること無しに基板破砕物を高压容器A97に沈降させ、その後開閉バルブA96を閉に、開閉バルブB98を開とすることによって、高压容器A97は瞬時に高压ポンプA99吐出側と同じ高压条件下におかれ、基板破砕物は沈降して吐出側の配管中に流れ込む。この手順を繰り返すことによって、基板破砕物を間欠的に高压の場に注入できるのであるが、この方法によれば、高压ポンプで直接、基板破砕物を輸送する場合とは異なり、ポンプの摩耗および閉塞が生じず、なおかつポンプを通過させるために基板破砕物を微粉碎する必要もなくなる。

【0102】他方、高压ポンプB100により昇圧された水は、熱交換器101を経て昇温された後、別系統の基板破砕物と水からなる流れと合流し、次いでヒータ付き反応管102に入る。この反応管102内部の圧力は、ポンプと背圧弁105とにより制御されるようになっている。ヒータ付き反応管102内で、水の臨界点である $374.2^{\circ}\text{C}$ 、 $22.1\text{Mpa}$ 以上の温度および圧力に加熱・加圧されることで、流体中の樹脂成分が迅速に分解し溶解される。反応管を出た混合物は、熱交換器101により冷却され、続いて冷却器103によりさらに冷却される。

【0103】その後、被処理物は分離器104に入る。そして、分離器104以降では、前述のバルブの開閉による基板破砕物の高压場への注入方法と同じ原理によって、主に被処理物中の固形分が、開閉バルブC107、高压容器B106、開閉バルブD108を通じて系外に排出される。その際、開閉バルブC107の開放操作時には、水ポンプ110によってあらかじめ高压容器B106内を水で満たしておくようにし、高温・高压の流体ではなく、圧縮性の殆どない低温・高压の流体から抜き出しを行うことによって、系における圧力の変動を最小限に押さえることが可能になり、処理システム全体の作動が確実になる。なお、抜き出し時において、開閉バル



ブC107の種類によっては、このバルブ取付部分の管路に固形分が存在する時点でバルブの閉止操作を行うと、バルブが正常に動作しない、あるいはバルブが故障する可能性があるため、開閉バルブC107の直前の管路、あるいは分離器104の直前の管路に、固形分の流れを検知する装置、例えば超音波流量計を設置し、このバルブ取付部分の管路に固形分が存在しない時点でバルブを閉止することが望ましい。前述したように、基板砕成物は間欠的に注入されるので、管路中には固形分が存在しない液体のみの部分が存在し、よってこの様な操作が可能になる。この固形分検知装置は、他の三つの開閉バルブ、すなわち開閉バルブA96、開閉バルブB98、開閉バルブD108の直前にも設置することが可能である。

【0104】一方、液状の有機分を含む流れは、分離器104の上方出口に設置されたフィルタを通った後、背圧弁105を通過して減圧され出口で回収される。フィルタの存在によって、背圧弁105を通過する流れには固形分は含有されておらず、よってここでの閉塞や、背圧弁の摩耗が生じる恐れはない。液状の有機分は、一部分は開閉バルブC107を通過して排出されるが、開閉バルブC107または開閉バルブD108のどちらかが必ず閉止状態にあるので、大部分は背圧弁105の側の配管中に輸送され、ここを通過して系外に排出される。排出された液状の有機分から有機分を回収する方法としては、例えば膜分離や蒸留、あるいはこれらの組合せを用いることも可能であるし、有機分を回収した後の水を再び高圧ポンプA99あるいは高圧ポンプB100の吸込側に還流することも可能である。このような装置を用いて、ハンダ溶融と表面研磨により実装部品とハンダをそれぞれ除去した回路基板を溶解処理した。旋動破砕機とカッターミルを組み合わせた粉碎装置を用いて回路基板を粉碎し、粉碎物を篩分けして粒径1mm以上2mm以下のものを被処理物とした。被処理物の重量組成比率は、銅31%、ガラス繊維41%、エポキシ樹脂28%である。ヒータ付き反応管102での処理温度および圧力は、380℃、24Mpaとし、反応管中における滞留時間は1時間に調節した。処理後の混合物をろ過し、ろ紙上に残留した固体を乾燥させた後、それをプラスチック容器に封入して、振とう器で毎分200回の速さで上下に10分間振とうして、超臨界処理により脆性化していたガラス繊維分を細かく粒状に粉末化した。内容物を600μm径の篩で分別し、篩上に残留した固形物中の銅純度を分析したところ、銅純度は90%であった。また、ろ過した水溶液中の有機分を分析したところ、有機物である、フェノール、クレゾールおよびイソプロピルフェノールを主成分として確認した。さらに、これらの回収物の被処理基板中の樹脂分に対する重量比率は、それぞれ20.1%、4.3%および3.7%であった。また、その他の水溶性有機分として、アセトンも確

認された。

#### 【0105】実施例29

図16に示した処理装置により、ハンダ溶融により実装部品のみを除去した回路基板を溶解処理した。旋動破砕機とカッターミルとを組み合わせた粉碎装置を用いて回路基板を粉碎し、粉碎物を篩分けして粒径1mm以上2mm以下のものを被処理物とした。被処理物の重量組成比率は、銅30%、ガラス繊維38%、エポキシ樹脂27%、ハンダ5%である。処理条件は実施例28と同じである。処理後の混合物をろ過し、ろ過した溶液中の鉛イオン、錫イオン、銅イオンを分析したところ、検出限界以下であった。

#### 【0106】実施例30

図16の装置を用い、実施例28と同様に前処理、粉碎・篩分け操作を行った回路基板を溶解処理した。ヒータ付き反応管102での処理温度および圧力は、300℃、10Mpaとし、反応管中における滞留時間は1時間に調節した。処理後の混合物をろ過し、ろ紙上に残留した固体を乾燥させた後、実施例28と同様に10分間振とうした。内容物を同じ篩で分別し、篩上に残留した固形物中の銅純度を分析したところ、銅純度は33%であった。また、ろ過した溶液中の有機分を分析したところ、有機物であるフェノールを主成分として確認した。被処理基板中の樹脂分に対するフェノールの重量比率は9.2%であった。

#### 【0107】比較例

図16の装置を用い、実施例28と同様に前処理、粉碎・篩分け操作を行った回路基板を溶解処理した。ヒータ付き反応管102での処理温度および圧力は、150℃、0.5Mpaとし、反応管中における滞留時間は1時間に調節した。処理後の混合物をろ過し、ろ紙上に残留した固体を乾燥させた後、実施例28と同様に10分間振とうした。内容物を同じ篩で分別し、篩上に残留した固形物中の銅純度を分析したところ、銅純度は31%であった。なお、ろ過した溶液中の有機分を分析したところ、有機分は検出されなかった。

#### 【0108】実施例31

前処理工程で実装部品が取り外された廃回路基板に対して、超臨界状態の硝酸水溶液を用いて回路基板を構成する熱硬化性樹脂を溶解し、金属鉛等を回収した。まず、樹脂溶解装置について説明する。

【0109】この装置は、図17に示すように、基板砕成物と水とを混合したスラリーを貯蔵する廃棄物タンク111と、水タンク112と、酸素、空気または過酸化水素等の酸化剤タンク113と、硝酸タンク114と、高圧ポンプ115～118と、熱交換器119と、ヒータ付き反応管120と、分離装置A121と、分離装置B122と、冷却器123および背圧弁124を備えている。なお、装置各部は、ステンレス鋼、チタン、ハステロイ、インロネルのような、耐熱、耐圧性を有し高い



耐腐食性を有する材料により構成することが望ましい。

【0110】それぞれのタンクからは高圧ポンプ115～118によって各流体が昇圧され輸送された後に任意の比率で混合され、銅とハンダは硝酸の働きでいったんは溶解する。この混合物は、熱交換器119を経て昇温された後、ヒータ付き反応管120に入る。この反応管120内部の圧力は、ポンプと背圧弁124とにより制御されるようになっている。ヒータ付き反応管120内で、水の臨界点である374.2℃、22.1Mpa以上の温度および圧力に加熱・加圧されることで、流体中の樹脂成分が迅速に分解し溶解される。もちろん、タンク114からの硝酸は酸性酸化剤ではあるが、タンク113からの酸化剤投入によって、生じる酸化力の不足を補っている。同時に、溶解していた（錫はいったん硝酸に侵された後に酸化錫として不溶化している可能性がある）金属のうち、少なくとも鉛と錫は、超臨界状態における水熱反応により酸化物微粒子となって析出する。

【0111】分離装置A121においては、粉碎されたガラス繊維が捕集されるが、ここには存在する金属酸化物の粒径より粗く、ガラス繊維の粒径より細かいフィルタを使用する。また、フィルタは2つ以上のものが並列に配置されており、その内の1つを使用するのであるが、モニタリングによりフィルタの状態を検知して、流路およびフィルタの切り替えを行うことにより、ガラス繊維の捕集による目詰まりを防止している。次に、分離装置B122においては、分離装置A121よりも目の細かいフィルタを用いて、析出した金属酸化物微粒子が捕集されるが、分離装置A121と同様の目詰まり防止機構が装備されている。なお、金属酸化物の分離装置は複数個を直列に並べて設置することも可能であり、その場合は、水熱反応により酸化物が析出する温度や、金属酸化物の高温・高圧水への溶解度が金属種によって異なることを利用し、各分離装置における温度を制御することによって金属酸化物を分別して回収することができる。

【0112】その後、混合物は熱交換器119により冷却され、続いて冷却器123によりさらに冷却された後、背圧弁124を通過して減圧され、出口で回収される。

【0113】このような装置を用いて、ハンダ溶解により実装部品のみを除去した回路基板を溶解処理した。硝酸として5N濃度の硝酸を、酸化剤として31%濃度の過酸化水素水を用いた。ヒータ付き反応管120での処理温度および圧力は、500℃、30Mpaとし、反応管中における滞留時間は30分に調節した。その結果、分離装置A121によるガラス繊維の回収率は96.2%、分離装置B122による鉛および錫の回収率はともに99.9%以上であった。

【0114】実施例32

無機のフィラーが充填された樹脂廃棄物2.1gを、内容積122ccの圧力容器と電気炉から構成された回分式の装置を用いて溶解処理した。被処理物の組成は、酸無水物硬化型エポキシ樹脂32%、無機フィラー68%である。被処理物と38.4ccの水とを圧力容器に投入し、密閉して380℃、24Mpaの反応条件で1時間処理した。処理後の観察では無機フィラーのみが認められた。また、回収した被処理物のうち、固形物中の有機分の含有率は7.2%であった。さらに、溶液中の有機分を分析したところ、有価物であるフェノール、3-フェノキシ-1,2-プロパンジオールを主成分として確認した。被処理物中の樹脂分に対する重量比率は、それぞれ、8.0%および11.7%であった。また、他の液状の有機分として、アセトンも確認された。

【0115】実施例33

ペレット状のABS樹脂0.37gを、内容積117ccの圧力容器および電気炉から構成された回分式の装置を用いて溶解処理した。被処理物と、29.7ccの水と、31%過酸化水素水7.2ccとを圧力容器に投入し、密閉して380℃、24Mpaの反応条件で1時間にわたり酸化処理した。処理後の状態を目視にて観察したところ、ペレットは存在しておらず、水中に溶解または懸濁した状態で存在していた。次に、処理後の気相中に存在するシアン化水素の濃度を分析したところ、ABS中のシアノ基が全てシアン化水素に転換した場合のシアン化水素発生量を100とすると存在量は0.015未満であった。また、液相中の全シアン濃度を分析したところ、0.0025ppm未満であった。

【0116】実施例34

ペレット状のABS樹脂0.37gを、内容積117ccの圧力容器および電気炉から構成された回分式の装置を用いて処理した。被処理物と36.9ccとを圧力容器に投入し、圧力容器内の雰囲気アルゴンにて置換後、密閉して380℃、24Mpaの反応条件で1時間処理した。そして、処理後の状態を目視観察したところ、ペレットは存在しておらず、水中に溶解または懸濁した状態で存在していた。次に、処理後の気相中に存在するシアン化水素の濃度を分析したところ、ABS中のシアノ基が全てシアン化水素に転換した場合のシアン化水素発生量を100とすると存在量は0.015未満であった。また、液相中の全シアン濃度を分析したところ、0.0025ppm未満であった。さらに、液相中の有機分を同定したところ、有価物であるアクリルアミド、アクリル酸およびスチレン等が確認された。

【0117】実施例35

ハンダ溶解と表面研磨により実装部品とハンダをそれぞれ除去した回路基板から26.6mm四方を切り出したものを、内容積122ccの圧力容器と電気炉から構成された回分式の装置を用いて溶解処理した。すなわち、被処理片と33.2ccのメタノールとを圧力容器に投



入し、密閉して242℃、8.2Mpaの反応条件で2時間処理した。処理後の基板片を観察したところ、各層はピンセットで容易に剥離することができ、銅箔とガラス繊維とを手で選別することができた。

#### 【0118】実施例36

ハンダ溶解と表面研磨により実装部品とハンダをそれぞれ除去した回路基板から、24.2mm四方を切り出したものを、内容積122ccの压力容器と電気炉から構成された回分式の装置を用いて溶解処理した。すなわち、被処理片と33.7ccのエタノールとを压力容器に投入し、密閉して246℃、6.5Mpaの反応条件で2時間処理した。処理後の基板片を観察したところ、各層はピンセットで容易に剥離することができ、銅箔とガラス繊維とを手で選別することができた。

#### 【0119】実施例37

図18の装置を用い、実施例36と同様に前処理、粉碎・篩分け操作を行った回路基板を溶解処理した。なお、処理条件は、実施例36と同じであるが、高压ポンプ129で供給する水に、基板中に含まれる樹脂の13.5%にあたる重量比の水酸化ナトリウムを溶解して添加した。そして、処理後の混合物中のダイオキシン類を分析したところ、検出限界以下であった。

#### 【0120】実施例38

図18の装置を用い、実施例36と同様に前処理、粉碎・篩分け操作を行った回路基板を溶解処理した。なお、処理条件は、実施例36と同じであるが、高压ポンプ129で供給する水に、基板中に含まれる樹脂の12.5%にあたる重量比の水酸化カルシウムを溶解して添加した。そして、処理後の混合物中のダイオキシン類を分析したところ、検出限界以下であった。

【0121】さらに、本発明に係る他の実施形態について図面を用いて説明する。

【0122】図18は、本発明に係る処理装置を概略的に示した図である。

【0123】図18に示す処理装置は、熱硬化性樹脂製品を取り込んで粉碎を行う粉碎機181と、処理液を所定温度に加熱して粉碎機181から排出された粉碎物とを接触させる溶解槽182と、溶解槽内の内容物を攪拌するために攪拌機183と、溶解槽182内の内容物の槽外への排出量を調整する弁184と、溶解槽182内の内容物を弁184が開いているときに送り出すポンプ185と、ポンプ185内で圧送された内容物を取り込み遠心力により内容物内の粉体と液体とを分離する分離器186と、分離器186から出た液体を圧送するためのポンプ188と、ポンプ188によって圧送された液体を取り込み遠心力により粉末と液体とを分離する分離器187と、分離器187から排出された液体を薄く塗り付け、加熱を行うベルトコンベヤ190と、ベルトコンベヤ190に付着した付着物を削り落とす爪191と、ベルトコンベヤ190と爪191とを取り囲むケー

ス189と、ケース189内の圧力を減圧する減圧装置193と、減圧装置193とケース189とを結ぶ配管に設けられ通過ガスを冷却し凝集物を回収する回収容器192と、分離器186と187から出た粉体を取り込み洗浄液と混合する洗浄槽194と、洗浄槽194内の内容物の排出量を調整する弁195と、洗浄槽194内の内容物を弁195が開いているときに内容物を圧送するためのポンプ196と、ポンプ196から圧送された内容物を取り込み遠心力により粉末と液体とを分離する分離器197と、分離器から出た粉末を洗浄槽194または次の行程に送るか切り替えることのできる切り替え器198と、切り替え器198を通り洗浄槽194に粉末すためのポンプ199と、切り替え器198を通った粉末を塗り付け加熱を行うベルトコンベヤ202と、ベルトコンベヤ202に付着した付着物を削り落とす爪203と、ベルトコンベヤ202と爪203を取り囲むケース201と、ケース201内の圧力を減圧する減圧装置205と、減圧装置205とケース201とを結ぶ配管に設けられ通過ガスを冷却し凝集物を回収する回収容器204と、回収容器192と204内の液体を溜めるタンク206と、タンク206内の液体を圧送するためのポンプ207と、ポンプ207を通りタンク206から排出された液体の輸送先を切り替える切り替え器208と、タンク206からポンプ207を通り送られてきた液体を加熱する加熱器210と、分離器197で分離された液体を溜めるタンク200と、タンク200内の液体を加熱器210に送るポンプ209とを備えている。

【0124】ここで、粉碎機181は、切断力、圧縮力および衝撃力などを用いて粉碎を行なうように構成されている。また、粉碎後、分離された金属を比重差、形状差または電気特性差等を利用して取り除くことより好ましい。溶解槽182は、加熱器210から液体、粉碎機181から粉碎物をそれぞれ取り入れて、それぞれを接触混合する装置として使われる。溶解槽182の加熱温度は、目的とする温度に一定に保たれるように制御されることがより好ましく、加熱方法は電気、パーナールおよび高周波等が挙げられる。また、電熱面における温度を均一化するために、加熱された高沸点流体を利用して内容物に伝熱するとより好ましい。また、ケース189は、減圧下でベルトコンベヤ190の上に塗られた液体を加熱する効果を有しており、ガス化した液体はトラップ192により回収される。ベルトコンベヤ上に残ったものは、爪191で取り除かれケース189内に溜められる。なお、適当な時期に、分離器187とケース189との間に設けられた弁211を閉じ、減圧装置193の運転を止めてから、ケース189内のベルトコンベヤから爪191で取り除かれた回収物は取り出される。

【0125】さらに、洗浄槽194は弁195を閉じた状態で分離器197から送られてくる固形物と、タンク



206から送られてくる液体とを攪拌混合させる機能を備えている。また、ケース201は、減圧下でベルトコンベヤ202の上に塗られた液体を加熱する効果を有しており、ガス化した液体はトラップ204に回収される。なお、ベルトコンベヤ上に残ったものは、爪203で取り除かれ、ケース201内に溜められる。そして、適当な時期に、分離器197とケース201との間に設けられた切り替え器198を閉じ、減圧装置205の運転を止めてからケース201内のベルトコンベヤから爪203で取り除かれた回収物は取り出される。なお、分離器186、分離器187、洗浄槽194、分離器197およびタンク200は、それぞれ加熱や保温ができるように構成するとより好ましい。さらに、処理装置に配設された各配管や装置類は、断熱材等で保温されていることが好ましいが、一部の配管や装置類を保温するようにしてもよい。

#### 【0126】実施例39

図18に示した処理装置により、磁気浮上鉄道推進コイルの絶縁材料に用いられている樹脂と同等の組成であるエポキシ樹脂廃棄物から、該樹脂由来の有機成分を分離回収し再生樹脂原料とした。すなわち、エポキシ樹脂廃棄物を平均粒径1mmまで粉砕してエチレンジアミンに浸漬し、117℃、大気圧下で1時間攪拌することにより試料中の有機成分は溶解させることにより、充填材である無機成分だけが不溶のまま懸濁した溶液が得られた。そして、遠心分離により溶液から無機成分を分離回収して再生充填材とした。一方、上澄液は、蒸留により溶剤のみを蒸発させ、樹脂由来の有機成分を分離回収して再生樹脂原料とした。

【0127】次に、再生充填材の含有成分および表面状態について分析を行った。すなわち、再生充填材よりアセトンを用いて室温で有機成分を抽出した。次に、ろ過により不溶な充填材成分を除去して抽出液のアセトンを蒸留することにより抽出物を濃縮して抽出成分を得た。ここで、抽出成分について重量スペクトル、赤外吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、該抽出成分にはアミン類が含まれていることがわかった。

【0128】次いで、再生充填材を用いて新たなエポキシ樹脂硬化物を調製した。はじめに、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名エピコート828）100重量部に対して、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（日立化成社製、商品名HN-5500）80重量部、再生シリカ充填材500重量部を80℃で2時間にわたり混合した。なお、混合において、充填材と樹脂との密着性を高めるための界面活性剤あるいはカップリング剤は使用しなかった。その後、ベンジルジメチルアミン0.2重量部を加え、さらに15分間減圧下で加熱混合してエポキシ樹脂組成物を製造した。そして、混合後、成形前の状態の樹脂の粘度を測定したところ4.0Pa・sであった。また、成形後の硬化物の曲げ強度を測定したところ、15kgf/mm<sup>2</sup>であった。

【0129】さらに、硬化物を任意の位置で切断した断面を研磨し、走査型電子顕微鏡を用いて樹脂硬化物中の充填材の分散の様子を観察したところ、充填材に凝集したまま硬化した部分はなく、特に、粒径の小さい3μm以下の充填材がきれいに分散されていることが確認された。また、未使用の充填材は、破砕状の不定形状の充填材であるが、再生充填材には鋭利な角がなくなっていた。これは、既に製造工程における剪断力が十分にかかる状態での混合を複数回にわたり経てきたために、充填材の粒子同士が擦れ合い鋭利な角が削れて丸みを帯びたものと考えられる。そして、充填材が球状に近くなることにより嵩高さが低下し、充填材混合樹脂の粘度を下げる効果があったと推測される。

#### 【0130】実施例40～実施例75

条件を変更した以外は実施例39と同様の工程にて処理を行い、処理速度および回収された回収物を評価した結果を表3～表5に示す。また、実施例において回収された再生充填材または再生原料樹脂を用いて得られた混合樹脂および硬化物の特性を表6に示す。なお、表3～表6には、各条件とともに、実施例に対して比較を行った結果も示している。

#### 【0131】

【表3】

実施例	試料	試料中に含有された樹脂	溶剤	処理温度 ℃	評価		
					処理速度	回収品	
39	磁気浮上鉄道推進コイル	酸無水物硬化エポキシ	EDA	117	○	○	
40	ガス絶縁遮断器スペーサー	酸無水物硬化エポキシ	EDA	117	○	○	

【表4】



41	T型ブッシング	酸無水物硬化 エポキシ	EDA	117	○	○	
42	真空遮断器	酸無水物硬化 エポキシ	EDA	117	○	○	
43	回路基板	アミン硬化エ ポキシ	EDA	117	○	○	
44	半導体チップ	フェノール硬 化エポキシ	EDA	117	○	○	
45	モールドモー ター	不飽和ポリエ ステル	DBU	150	○	○	
46	FRPケース	不飽和ポリエ ステル	DBU	180	○	○	
47	電子機器バッ ケージ	液化木質系フ ェノール樹脂	EDA	117	○	○	
48	テレビ架台	フェノール含 浸木質材	EDA	117	○	○	
49	緩衝材	木質発泡ウレ タン	DBU	117	○	○	
50	磁気浮上鉄道 推進コイル	酸無水物硬化 エポキシ	DBU	117	○	○	
51	磁気浮上鉄道 推進コイル	酸無水物硬化 エポキシ	2E4MZ -CN	117	○	○	
52	ガス絶縁遮断 器スベーク	酸無水物硬化 エポキシ	DBU/メ タノール	80	○	○	
53	T型ブッシング	酸無水物硬化 エポキシ	2E4MZ -CN/水	100	○	○	
54	回路基板	アミン硬化エ ポキシ	TMAH/ 水	100	○	○	
55	ガス絶縁遮断 器スベーク	酸無水物硬化 エポキシ	DBU	30	△	○	
56	ガス絶縁遮断 器スベーク	酸無水物硬化 エポキシ	DBU	100	○	○	
57	ガス絶縁遮断 器スベーク	酸無水物硬化 エポキシ	DBU	130	○	○	
58	ガス絶縁遮断	酸無水物硬化	DBU	160	○	○	

【表5】



	器スペース	エポキシ					
59	ガス絶縁遮断器スペース	酸無水物硬化エポキシ	DBU	190	○	○	
60	ガス絶縁遮断器スペース	酸無水物硬化エポキシ	DBU	210	○	△	
61	ガス絶縁遮断器スペース	酸無水物硬化エポキシ	DBU	230	○	×	
62	モールドモーター	不飽和ポリエステル (pka:11.5)	DBU	100	○	○	
63	モールドモーター	不飽和ポリエステル (pka:10.8)	DTG	100	○	○	
64	モールドモーター	不飽和ポリエステル (pka:10.6)	LA	100	○	○	
65	モールドモーター	不飽和ポリエステル (pka:9.7)	DBA	100	○	○	
66	モールドモーター	不飽和ポリエステル (pka:7.5)	NMM	100	○	○	
67	モールドモーター	不飽和ポリエステル (pka:2.0)	NA	100	△	○	
68	モールドモーター	不飽和ポリエステル (pka:0.43)	DPA	100	△	○	
比較例	磁気浮上鉄道推進コイル	酸無水物硬化エポキシ	濃HCl溶液	117	○	×	
比較例	磁気浮上鉄道推進コイル	酸無水物硬化エポキシ	TCE	100	×	—	

【表6】

実施例	充填材	混合物	充填率	混合樹脂	硬化物	
				粘度	曲げ強度	破壊電圧
			wt%	Pa·s	kgf/mm <sup>2</sup>	kV/mm
69	回収シリカ	無水フタル酸 / エポキシ	60	10	13	24
70	回収アルミナ	無水フタル酸 / エポキシ	60	12	12	22
71	回収シリカ	無水フタル酸 / エポキシ	70	15	17	32
72	回収/新品シリカ (4/6)	無水フタル酸 / エポキシ	60	13	11	22
73	回収シリカ	回収樹脂アミン成分 / エポキシ	30	2.5	10	24
74	シリカ (新品)	回収樹脂アミン成分 / エポキシ	30	2.3	9	23
比較例	シリカ (新品)	無水フタル酸 / エポキシ	60	16	8	17
比較例	アルミナ (新品)	無水フタル酸 / エポキシ	60	20	9	19
比較例	回収シリカ	無水フタル酸 / エポキシ	70	40	13	24

ただし、溶剤の略号は次の通りである。

【0132】EDA:エチレンジアミン



DBU: 1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセン

2E4MZ-CN: 1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール

TMAH: テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

DTG: ジオルソトリルフアニジン

LA: ラウリルアミン

DBA: ジベンジルアミン

NMM: N-メチルモルホリン

NA:  $\beta$ -ニトロアニリン

DPA: ジフェニルアミン

TCE: 1, 1, 1-トリクロロエタン

処理速度の評価は次の基準で示した。

#### 【0133】

◎: 5時間以内の処理ですべて溶解するもの

○: 5時間以上の処理ですべて溶解するもの

△: 一部に残留する有機成分があるもの

×: ほとんど溶解しないもの

回収物の評価は次の基準で示した。

#### 【0134】

◎: 回収した樹脂成分に熱分解および酸化が起きず組成分析において副反応による分解物を含んでいないもの

○: 回収した樹脂成分にわずかに褐色の着色がみられるが、組成分析においては副反応による分解物が3%以下の極微量で無視しうるもの

△: 回収した樹脂が褐色に変色し、分解不純物が3%以上含まれているもの

×: 回収した樹脂の有機成分の熱分解・酸化等がおき、黒化したもの

表3～表6から明らかなように、各実施例によれば、比較例と比べて同等以上の特性を示すことが理解される。

#### 【0135】実施例76

実施例39と同様にして、5～20cmのサイズに切断されたガス絶縁スイッチギア用スぺーサの樹脂廃棄物を処理した。なお、該廃製品切断品は、導体のアルミニウムおよびネジ部品等の金属片が含まれている。また、処理にあたっては、溶剤として、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセンを用い、処理温度を140℃とした。さらに、処理槽において、溶解した樹脂から順次溶解成分が回収されるため未溶解の部分の滞留時間は自動的に適正化された。その結果、投入物の大きさに関係なく樹脂は全て溶解し回収することができた。また、含まれていた金属片については、処理槽において付着していた樹脂成分が全て溶解除去されたことから処理後容易に回収することができた。

#### 【0136】比較例

実施例76と同じ処理物を1cm程度までさらに粉碎した後、同溶剤および同温度で押出機を用いて処理を試みた。しかし、押出機は溶融していない樹脂や金属片による抵抗が大きく、容易に目詰まりを起こして停止してし

まうことから、処理することは不可能であった。

#### 【0137】実施例77

ろ過あるいは沈降分離工程を設けずに、直接蒸留により溶剤を除去した以外は、実施例39と同様にして真空遮断器用絶縁樹脂を処理した。このとき、回収物は、樹脂由来の流動性を持った有機成分と無機充填材とが混合した状態で回収され、該回収物は常温で固体で、加熱により流動化する熱可塑性を示した。また、該回収物を使用して再び硬化させた再生樹脂は、既に十分に混合および分散された充填材が含まれているため、新たに樹脂を調製する際の混合が容易で、凝集などによる混合不良を起こすことはなかった。

#### 【0138】実施例78

樹脂の有機成分を全て溶解せずに、粉碎物の表層から一部を溶解し、充填材と樹脂有機成分が混合硬化されたままの状態では再び再生品として回収した以外は、実施例39と同様にして破砕物の処理を行った。本実施例においては、粉碎物の表層を溶剤で溶解処理していることから、粉碎物は新しい樹脂との密着性に非常に優れており、高強度の樹脂再生品を製造することができた。

#### 【0139】実施例79

本実施例では、回収した樹脂有機成分を分離精製し、高分子量の成分と低分子量の成分とに分離し、それぞれ単独で再利用した例である。

【0140】実施例39と同様にして溶解処理、ろ過により無機充填材を分離して得られた有機成分について、テトラヒドロフラン (THF) 溶剤による抽出洗浄を行った。THF不溶分をジメチルホルムアミド溶剤に溶解しゲルパーミエーションクロマトグラフィにより分子量を測定したところ、平均分子量約10万の高分子量の成分であった。また、高分子量の回収物の赤外吸収スペクトルからは、ビスフェノールAの骨格を有する主鎖に水酸基を有するポリエーテルポリオールが回収されたことがわかった。このとき、高分子量の回収物は、低分子量の物質が除去されているため、無色、無臭で強度があり、このまま単独で再生熱可塑性樹脂、例えば、射出成形等の成形体として、あるいは粒状、繊維状および膜状に成形して使用することが可能であった。

【0141】一方、THF抽出成分は蒸留により溶剤が除去され、回収された回収物は、重量スペクトルおよび赤外吸収スペクトルの測定により主に分子量2000以下のアミン化合物であることが判明した。なお、JIS法 (K 7237) に従って測定したアミン価は360であった。次に、該回収物を硬化剤としてビスフェノールA型エポキシ樹脂と混合し70℃で加熱するとにより、アミン硬化型エポキシ硬化物を得ることができ、該低分子量の回収物は、接着剤あるいは塗料等として使用可能であることが確認された。

【0142】さらに、該低分子量の回収物を金属キレート剤として適用した。すなわち、銅を2wt%含有する



廃液に該低分子量の回収物を適量混合し、室温で1時間攪拌したところ徐々に沈殿が生じたのでこれを静置し、十分に沈降させた後に上澄液を分離した。そして、上澄液の銅含有量を測定したところ、50ppm以下であった。

#### 【0143】比較例

磁気浮上鉄道推進コイルの絶縁材料に用いられている樹脂と同等の組成であるエポキシ樹脂廃棄物を平均粒径1mmまで粉砕した。さらに、該粉砕物を微粉砕し篩により100 $\mu$ mの篩目を通した粉末をそのまま再生充填材として新たなエポキシ樹脂硬化物を調製した。すなわち、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名エピコート828）100重量部、再生シリカからなる充填材500重量部を80℃で2時間混合した。なお、混合において、充填材と樹脂との密着性を高めるための界面活性剤あるいはカップリング剤は使用しなかった。その後、ベンジルジメチルアミン0.2重量部を加え、さらに15分間減圧下で加熱混合してエポキシ樹脂組成物を製造した。そして、混合後成形前の状態の樹脂の粘度を測定したところ、12Pa $\cdot$ sと高粘度であった。これは、微粉砕時に粉末が凝集を起こすことにより崇高さが増加し混合粘度が上がったと推測される。さらに、該エポキシ樹脂組成物を成形し、硬化物の曲げ強度を測定したところ、10kgf/mm<sup>2</sup>だった。この理由として、新たに添加した樹脂に対し再生充填材の表面のぬれ性が十分でなく、充填材の表面から破壊を起こしやすいからと考えられる。次に、該硬化物を任意の位置で切断した断面を研磨し、走査型電子顕微鏡を用いて樹脂硬化物中の充填材の分散の様子を観察したところ充填材の分散性に偏りが見られた。特に、粒径の小さな3 $\mu$ m以下の充填材は複数の粒子が連なっており、分散性が悪いことが確認された。さらに、凝集した微粉末の近接部位には、減圧下で脱気しきれなかったボイドの残りが観察され、強度の低下につながったものと推測された。

#### 【0144】比較例

本比較例は、充填材も未使用のバージン材料を用いて樹脂を製造した例である。すなわち、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名エピコート828）100重量部に対し、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（日立化成社製、商品名HN-5500）80重量部、バージンシリカ充填材500重量部を80℃にて2時間にわたり混合した。なお、混合に際し、充填材と樹脂との密着性を高めるための界面活性剤あるいはカップリング剤は使用しなかった。その後、ベンジルジメチルアミン0.2重量部を加え、さらに、15分間加熱混合してエポキシ樹脂組成物を製造した。なお、混合後、成形前の状態の樹脂の粘度を測定したところ、10Pa $\cdot$ sと高粘度であった。この理由としては、微粉砕時に粉末が凝集を起こすことにより崇高さが

増加し粘度が上がったものと推測される。また、成形後、硬化物の曲げ強度を測定したところ、サンプルによりばらつきが存在するものの平均8kgf/mm<sup>2</sup>であった。この理由としては、再生充填材の表面のぬれ性が十分ではなく、該充填材の表面から破壊を起こしやすいことが考えられる。

#### 【0145】実施例80

本実施例は、樹脂製品を製造する工程で用いられ、酸無水物硬化型エポキシ樹脂組成物の混合に用いた混合器の洗浄作業を実施した例である。

【0146】はじめに、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名エピコート828）、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（日立化成社製、商品名HN-5500）、平均粒径10 $\mu$ mのシリカの粉末およびベンジルジメチルジアミンを、80℃において混合し、これを排出する動作を繰り返し10回行った後の混合器を、エチレンジアミンを用いて洗浄した。なお、洗浄前の混合槽の壁面には硬化した樹脂が層となって強固に付着し、さらに未硬化の樹脂がこれを覆っている状態であった。特に、硬化して混合槽に付着した樹脂層は、厚い部分で約3mmあった。はじめに、混合槽内をエチレンジアミンで満たし、117℃で1時間攪拌洗浄した後、排出口から洗浄後の溶剤を回収した。洗浄後、混合槽内に付着する未硬化の樹脂および硬化した樹脂はともに全く存在しなかった。

【0147】次に、樹脂を含み回収された溶液から、沈降分離によって、無機充填材であるシリカのみを分離回収した。なお、該シリカは、エチレンジアミンによりさらに洗浄した後乾燥し回収充填材とした。また、充填材を除いた上澄の溶液は、100℃以下の温度で減圧蒸留することにより、溶剤であるエチレンジアミンを回収するとともに蒸留残渣として樹脂を得た。このとき回収されたエチレンジアミンには劣化はなく、再使用に際してなんら問題なかった。

#### 【0148】実施例81

実施例80と同様にして、不飽和ポリエステル樹脂の混合に用いた混合器の混合槽を洗浄した。不飽和ポリエステルは、無水フタル酸、無水フマル酸およびプロピレングリコールを混合した後、スチレンモノマーを混合して架橋させた。本実施例においては、溶剤として、2-メチルイミダゾールを用いて混合器の混合槽の内壁面に付着した硬化樹脂を洗浄することにより、付着硬化樹脂は除去された。そして、このとき回収された2-メチルイミダゾールには劣化はなく、再使用に際してなんら問題なかった。

#### 【0149】比較例

エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名エピコート828）、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（日立化成社製、商品名HN-5500）、平均粒径10 $\mu$ mのシリカの粉末およびベンジルジメチルアミンを80℃



において混合および排出し、これを繰り返して10回行った後の混合器を、エチレンジアミンを用いて洗浄した。なお、洗浄前の混合槽の壁面には硬化した樹脂が層となって強固に付着し、さらに未硬化の樹脂がこれを覆っている状態であった。特に、硬化して混合槽の内壁に付着した樹脂層は厚い部分で約3mmあった。はじめに、混合槽内を1, 1, 1-トリクロロエタンで満たし、117℃で1時間攪拌洗浄した後、排出口から洗浄後の溶剤を回収した。このとき、洗浄後の混合槽内に付着していた未硬化の樹脂はほぼ除去されていたが、硬化した樹脂は溶解せずに残留していた。また、硬化した樹脂層の厚さは約3mmと全く変化なかった。

#### 【0150】実施例82

本実施例は、樹脂製品の分析を実施した例である。

【0151】フェノール硬化型エポキシ樹脂により封止され、製品通電検査により不良品とされた半導体チップを、溶剤としてイミダゾールを用いて160℃で2時間溶解処理することにより、フェノール硬化型エポキシ樹脂が除去され、半導体チップの回路が露出した。そして、該チップを乾燥した後、走査型電子顕微鏡により回路の配線を観察することにより、配線の短絡箇所を発見することができた。

#### 【0152】実施例83

組成の不明な樹脂製品の一部を試料として用意し、溶剤としてトリエチルアミン/エタノールを4:6(重量比)の割合で混合した溶液を用い、80℃にて10時間にわたり攪拌して樹脂製品の樹脂を加熱溶解した。そして、蒸留により溶剤を除去後、乾燥して得られた固体について赤外分光スペクトルを測定した。一方、標準サンプルとして、全く同じ温度、時間、圧力および溶剤の条件の下で溶解処理することにより得られた、酸無水物硬化型エポキシ樹脂、アミン硬化型エポキシ樹脂、フェノール硬化型エポキシ樹脂および不飽和ポリエステル樹脂のサンプルの赤外分光スペクトルを測定しておいた。そして、上記試料のスペクトルを標準サンプルのスペクトルと比較することにより、上記試料は、酸無水物硬化型エポキシ樹脂の標準サンプルともっとも類似していることが確認された。さらに詳しく分析するため、上記試料を溶解処理したサンプルをテトラヒドロフランに溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィおよび重量スペクトルを測定したところ、ジカルボン酸エステルとしてメチルテトラヒドロフタル酸モノメチルエステルが主成分として含まれていることがわかった。さらに、標準サンプルとして、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸および無水メチルナジック酸を硬化剤として硬化させたエポキシ樹脂のサンプルの赤外分光スペクトルを測定しておき、該データと比較することにより、硬化剤としてメチルテトラヒドロ無水フタル酸を用いていることが確認された。また、上記試料を溶解処理したサンプルを、

ジメチルホルムアミドに溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより分子量の分布を測定した。一方、標準サンプルとしてエポキシ等量がそれぞれ190、250、300、470および950のビスフェノールA型のエポキシ樹脂をメチルテトラヒドロ無水フタル酸を硬化剤として硬化させたサンプルを用意し、同様の処理によって得られた溶解処理サンプルの分子量の分布を同様にして測定したところ、原料であるビスフェノールA型のエポキシ樹脂のエポキシ等量が増加するにしたがって、溶解処理サンプルの分子量分布も高分子量側にシフトすることがわかった。そして、標準サンプルの最大ピークの重量平均分子量とエポキシ等量との関係を表す検量線および分子量の分布チャートから、上記試料は、エポキシ等量約195およびエポキシ等量約330のビスフェノールA型のエポキシ樹脂の2種類を原料として使用していることが判明した。また、標準サンプルの溶解処理により残渣粉末として残留した無機充填材について、比重分離により異なる組成の充填材を分離し、それぞれX線光電子分光装置(XPS)による元素分析、走査型電子顕微鏡観察および光散乱法による粒度分布の測定をしたところ、充填材として平均粒径10μmの球状のアルミナが40重量部、平均粒径20μmの破砕状の溶融シリカが60重量部含まれていることが確認された。

#### 【0153】比較例

フェノール硬化型エポキシ樹脂により封止され、製品通電検査により不良品とされた半導体チップを、塩酸を用い100℃で2時間にわたり溶解処理することにより、フェノール硬化型エポキシ樹脂が除去され、半導体チップの回路が露出した。該チップを乾燥した後、走査型電子顕微鏡により回路配線を観察したが、半導体のアルミ配線が、封止樹脂を溶解する酸処理によって一部溶解損傷を受けており、不良個所の特定が困難であった。

【0154】また、組成の不明な樹脂製品の一部を試料として用意し、濃塩酸を用いて80℃で10時間にわたり攪拌して加熱溶解した。次に、溶解したサンプルを乾燥し、得られた回収物について赤外吸収スペクトル、ゲルパーミエーションクロマトグラフィおよび重量スペクトルを測定し、同様の処理により得られた標準サンプルと比較したが、いずれも樹脂の分解が激しく、原料の特徴を特定することは不可能であったことから、樹脂製品を構成する樹脂の原料を特定することはできなかった。また、残渣として残った無機充填材の粉末について、比重分離、X線光電子分光装置(XPS)による元素分析、走査型電子顕微鏡観察および光散乱法による粒度分布の測定を試みたが、酸により無機の充填材は表面が溶解しており、また、溶解した無機成分が充填材の表面に再吸着することにより不純物が多く、シリカとアルミナ成分との分離は困難で、充填材組成、粒度分布および形状を正しく分析することができなかった。



【0155】以上から、上記処理方法により使用済み製品を原料として製造された無機充填材は、混合されていた廃製品を原料とし、溶剤で樹脂の成分のみを完全溶解しながら回収しているため、粉末としての凝集がなく分散性に優れていることが確認された。また、こうして得られた充填材は、溶剤、特に、有機アルカリ溶剤での処理により充填剤の表面電荷の除去あるいは界面が改質されることにより、固/液界面の表面自由エネルギーが減少して有機物である樹脂成分に対するぬれ性が増加し、新しく充填材混合樹脂を製造するにあたって、充填材の粉末が凝集せずに分散性に優れ、混合が容易になる。さらに、高充填した場合でも粘度の増加を抑えられるため、成形のための作業性を保ったまま、従来と比べ充填率を上げることが可能になる。また、樹脂成分に対するぬれ性が高く、充填材と樹脂との密着性が高いため、界面活性剤やカップリング剤の添加がなくても、空気等の泡の残留によるボイドがなく脱泡処理が容易になる。高充填が可能であり、かつ樹脂と充填材との密着性が高く分散性がよいことから、上記充填材を混合して硬化させた樹脂は、硬化物としての特性、例えば、強度、難燃性および耐電圧等の特性が向上する。

#### 【0156】実施例84

前処理工程で実装部品が取り外され、ハンダが除去された後の廃回路基板に対し、超臨界状態の水等を用いて回路基板を構成する熱硬化性樹脂を溶解し、金属銅等を回収した。

【0157】はじめに、処理装置について説明する。

【0158】この装置は、図19に示すように、基板砕成物と水とを混合した混合体を溜め置く供給槽125と、開閉バルブA126と、高压容器A127と、開閉バルブB126と、水を昇圧して輸送・供給する高压ポンプ129と、水と混合体とを収容して反応させる反応槽130と、冷却器131と、背圧弁132と、高温および高压に耐える開閉バルブC133と、反応槽130を加熱するヒータ134と、高压容器B135と、開閉バルブD136と、開閉バルブE137と、水ポンプ138と、圧力調整バルブA139および圧力調整バルブB140を備えている。なお、装置の各部分は、ステンレス鋼、チタン、ハステロイおよびインコネル等の耐熱および耐圧性を有し、高い耐腐食性を有する材料により構成されることが望ましい。

【0159】また、該処理装置において、供給槽125に溜め置かれている基板砕成物と水との混合体のうち、比重が水より大である基板砕成物が、開閉バルブA126と開閉バルブB128の開閉により、重力沈降によって反応槽130に流れ込む。さらに、高压容器A127の中には常時水が満たされている。そして、開閉バルブA126が開の場合には、開閉バルブB128を開とすることによって供給槽125の内部を特に加圧することなく基板砕成物を高压容器A127に沈降させ、その後、開閉バルブA126を開に、また開閉バルブB128を開とすることによ

て、水が満たされている高压容器A127は瞬時に高压ポンプ129吐出側と同じ高压条件下におかれ、基板砕成物は沈降して反応槽130に流れ込む。この工程を繰り返すことによって、基板砕成物を間欠的に高压の場に注入できるのであるが、該方法によれば、高压ポンプで直接、基板砕成物を輸送する場合は異なり、ポンプの摩耗および閉塞が生じず、なおかつポンプを通過させるために基板砕成物を微粉砕する必要もなくなる。また、上記注入操作の際、開閉バルブC133は閉止しており、反応槽130内部の圧力は、連続的に稼動する高压ポンプ129と背圧弁132とにより一定値に制御されるようになっている。また、注入後は開閉バルブB128および開閉バルブC133ともに閉止状態にあり、基板砕成物は反応槽130内で、水の臨界点である374.2℃、22.1Mpa以上の温度および圧力に加熱および加圧されて、流体中の樹脂成分が迅速に分解し溶解されるが、攪拌器等により溶液の均一化を図ることによって溶解速度はより高まる。分解した有機分を含む流れは反応槽130出口に設置されたフィルタを通った後、冷却器131により冷却され、さらに背圧弁132を通過して減圧されて出口で回収される。なお、フィルタの存在によって、背圧弁132を通過する流れには固形分は含有されておらず、よってここでの閉塞や背圧弁の摩耗が生じる恐れはない。また、排出された流れから有機分を回収する方法としては、例えば、膜分離、蒸留および冷却されたトラップ、あるいはこれらの組合せを用いることも可能であるし、有機分を回収した後の水を再び高压ポンプ129の吸込側に還流することも可能である。

【0160】一方、主に銅からなる固形分は反応槽130の底に沈殿しているが、該固形分は、所定の時間経過した後に、前述のバルブの開閉による基板砕成物の高压場への注入方法と同じ原理によって、開閉バルブC133、高压容器B135、開閉バルブD136を通じて系外に排出される。その際、開閉バルブC133の開放操作時には、水ポンプ138によってあらかじめ高压容器B135内を水で満たしておくことによって、反応槽130における圧力の変動を最小限に押さえることが可能になり、処理装置全体の作動が確実になる。また、圧力調整バルブA139および圧力調整バルブB140は、水ポンプ138による注水時と、開閉バルブD136の開放操作の際に、高压容器B135内の圧力を制御するのに用いられる。なお、これら一連の操作を通じて高压ポンプ129は常に稼動し続け、液体は背圧弁132を連続的に通過する一方、固形分は前述したように、鉛直方向に間欠的に注入および排出される。また、前述の作動方式により、反応槽130内の圧力変動は最小限に抑えられる。

【0161】上記処理装置を用いて、ハンダ溶融と表面研磨により、実装部品およびハンダをそれぞれ除去した回路基板を溶解処理した。旋動破砕機とカッターミルとを組み合わせた粉砕装置を用いて回路基板を粉砕し、粉



碎物を篩分けして粒径2mm以上4mm以下のものを被処理物とした。被処理物の重量組成比率は、銅34%、ガラス繊維39%およびエポキシ樹脂27%である。また、反応槽130での処理温度および圧力は、380℃、24Mpaとし、反応槽中における滞留時間は1時間に調節した。処理後の混合物を濾過し、濾紙上に残留した固体を乾燥させた後、乾燥物をプラスチック容器に封入し、振とう器で毎分200回の速さで上下に10分間振とうして、超臨界処理により脆性化していたガラス繊維分を細かく粒状に粉末化した。そして、上記封入物を600μm径の篩で分別し、篩上に残留した固形物中の銅純度を分析したところ、銅純度は96%であった。また、濾過した溶液中の有機分を分析したところ、有価物であるフェノール、クレゾールおよびイソプロピルフェノールを主成分として確認した。さらに、これら有機物の被処理基板中の樹脂分に対する重量比率は、それぞれ17.4%、5.8%および5.2%であった。なお、その他の液状の有機分として、アセトンも確認された。

#### 【0162】

【発明の効果】以上の記載から明らかなように、本第1の発明の方法および装置によれば、発泡ウレタン樹脂のような有機ハロゲン化物含有発泡樹脂を含む混合廃棄物の処理において、シリコンオイルのような液状の熱媒体中で所定の温度に加熱することで、発泡樹脂を軟化あるいは流動化させると同時に含まれる有機ハロゲン化物のガスを排出させることができ、軟化あるいは流動化した樹脂成分や基板等に付着したハンダ等の低融点金属を分離回収することができる。

【0163】また、本第2の発明の方法および装置によれば、廃回路基板等の樹脂を含む物体を溶剤または溶剤蒸気で処理して樹脂を溶解することにより、物体を構成する樹脂や金属の有価物を高い効率で分離回収することができる。また、処理の際の環境への負荷の増大を抑えることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本第1の発明の混合廃棄物の処理装置および処理方法の一実施例を概略的に示す図。

【図2】本第1の発明に使用する混合廃棄物の処理装置の別の実施例を概略的に示す図。

【図3】本第1の発明に使用する混合廃棄物の処理装置の別の実施例を概略的に示す図。

【図4】本第1の発明に使用する混合廃棄物の処理装置の別の実施例を概略的に示す図。

【図5】本第1の発明に使用する混合廃棄物の処理装置の別の実施例を概略的に示す図。

【図6】本第2の発明により廃回路基板を溶剤処理する方法の実施例を示すフロー図。

【図7】図6のフローにより溶剤処理を行なうための装置の概略を示す図。

【図8】回路基板を溶剤処理する前処理として、実装部

品を除去する装置の一例を概略的に示す図。

【図9】回路基板を溶剤処理する前処理として、粉体吹き付けによりハンダを除去する装置の一例を概略的に示す図。

【図10】溶剤処理の後処理として、基板から、ハンダ、実装部品、銅箔、樹脂、ガラス繊維等を分離回収する装置の一例を概略的に示す図。

【図11】溶剤処理を行なう前処理として、回路基板上のハンダを分離除去し銅を回収する装置の実施例を概略的に示す図。

【図12】溶剤処理の前処理として、回路基板上のハンダを分離除去し銅を回収する装置の別の実施例を示す図。

【図13】回路基板上のハンダを電気化学的に分離除去する方法において、ハンダ溶解銅回収工程を示す図。

【図14】回路基板上のハンダを電気化学的に分離除去する方法において、銅溶解ハンダ回収工程を示す図。

【図15】超臨界状態の水等を用いて回路基板を構成する樹脂を溶解する装置の実施例を示す図。

【図16】超臨界状態の水等を用いて物体を構成する樹脂を溶解し、金属等を回収する装置の実施例を示す図。

【図17】超臨界状態の硝酸水溶液等を用いて物体を構成する樹脂を溶解し、金属等を回収する装置の実施例を示す図。

【図18】本発明に係る処理装置を概略的に示した図。

【図19】本発明に係る処理装置を概略的に示した図。

#### 【符号の説明】

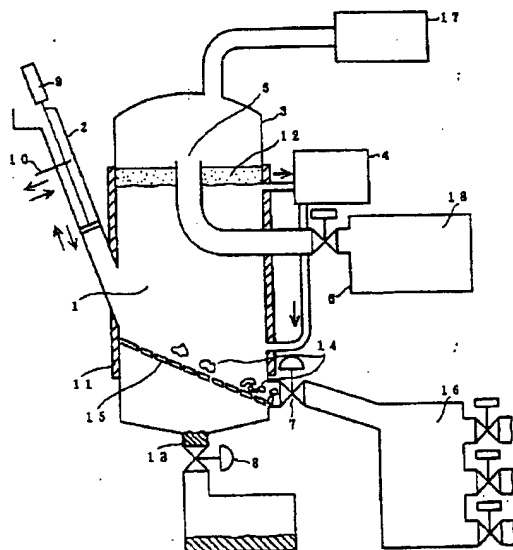
- |                            |                   |                  |
|----------------------------|-------------------|------------------|
| 1.....熱媒体                  | 2.....封入機         | 3.....加熱反応槽      |
| 4.....熱媒体供給循環機             | 6.....引き抜き機       | 7.....固形物排出弁     |
| 8.....熔融金属排出弁              | 11.....ヒーター       |                  |
| 12.....軟化あるいは流動化したウレタン樹脂成分 |                   |                  |
| 13.....熔融金属                |                   |                  |
| 15.....スクリーン               | 16.....比重分離槽      | 17.....ガス吸着槽     |
| 21.....円筒管型ヒーター            | 22.....攪拌機        | 23.....循環予熱部     |
| 24.....回転式破砕機              | 27.....溶剤処理槽      |                  |
| 28.....溶剤蒸留回収槽             | 29.....凝縮器        | 30.....溶剤タンク     |
| 32、39、63.....廃回路基板         | 34.....分析装置       |                  |
| 35.....濾過処理装置              | 37.....添加剤タンク     |                  |
| 43.....スクレイパーブレード          | 47.....サンドブラスト処理槽 |                  |
| 49.....アルミナ、シリカ等の無機粉末      | 51、54.....噴射ポンプ   |                  |
| 53.....ハンマー                | 55.....サイクロン      | 57.....重量回収成分(銅) |
| 58.....回路基板投入部             | 59.....ハンダの分離除去槽  |                  |



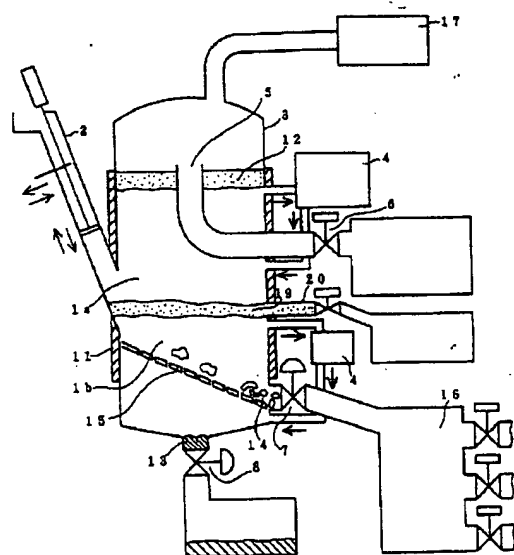
60、95……破碎机 61……銅回収部 65…  
…分離液  
67……ハンダダング 70……気流遠心型比重分  
離装置  
71……静電分離装置  
72……Cuリッチ粉 77……空気とオゾンとの混  
合ガス噴射口  
81……ハンダ回収槽 83……銅イオンを含有する  
電解液  
84……ブラシ型電極 85……白金等の電極 87  
……粉碎装置  
88……混合物輸送ポンプ 91……熱交換器  
92……ヒータ付き反応管 95……供給槽 9  
6……開閉バルブA  
97……高压容器A 98……開閉バルブB 99  
……高压ポンプA  
100……高压ポンプB 101……熱交換器 1  
02……反応管  
103……冷却器 104……分離器 105……  
背圧弁  
106……高压容器B 107……開閉バルブC  
108……開閉バルブD 109……開閉バルブE  
110……水ポンプ  
111……廃棄物タンク 112……水タンク 1  
13……酸化剤タンク  
115～118……高压ポンプ 119……熱交換器  
120……ヒータ付き反応管 121……分離装置A  
122……分離装置B 123……冷却器 124  
……背圧弁

125……供給槽 126……開閉バルブ 127  
……高压容器A  
128……開閉バルブB 129……高压ポンプ  
130……反応槽 131……冷却器 132…  
…背圧弁  
133……開閉バルブC 134……ヒータ  
135……高压容器B 136……開閉バルブD  
137……開閉バルブE 138……水ポンプ  
139……圧力調整バルブA 140……圧力調整バ  
ルブB  
181……粉碎机 182……溶解槽 183……  
攪拌機  
184……弁 185……ポンプ 185  
分離器……186  
187……分離器 186 188……ポンプ 18  
9……ケース  
190……ベルトコンベヤ 191……爪 192  
……回収容器  
193……減圧装置 193 194……洗浄槽  
195……弁 196……ポンプ 197……分離  
器 197  
198……切り替え器 199……ポンプ 200  
……タンク  
201……爪 202……ベルトコンベヤ  
203……爪 204……回収容器 205……減  
圧装置  
206……タンク 207……ポンプ  
208……切り替え器 209……ポンプ 210  
……加熱器

【図1】

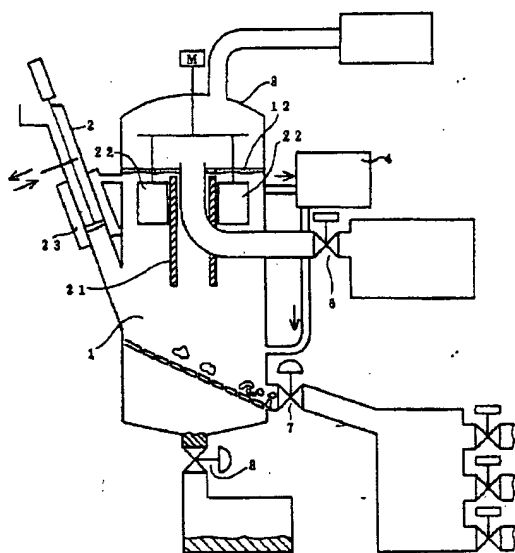


【図2】

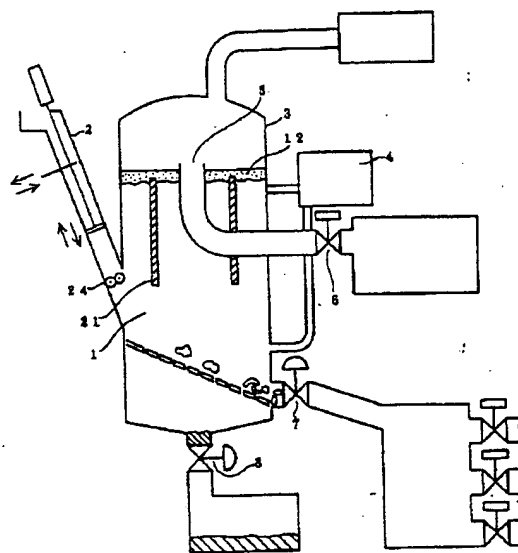




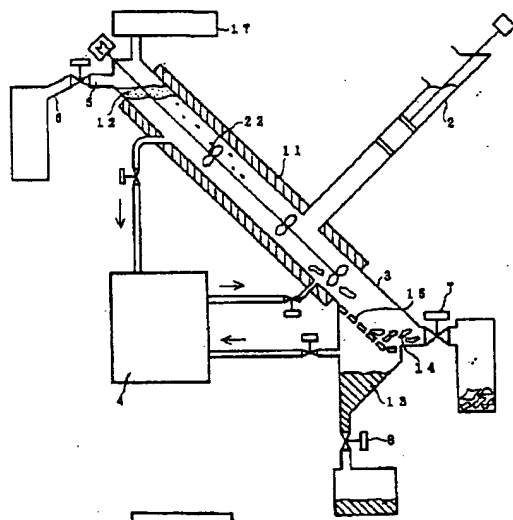
【図3】



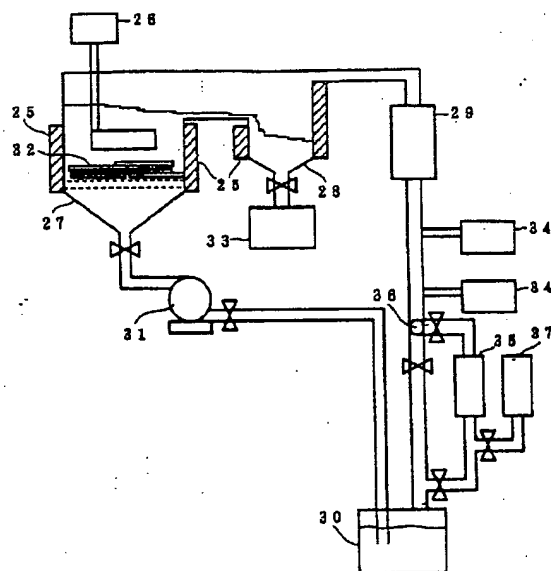
【図4】



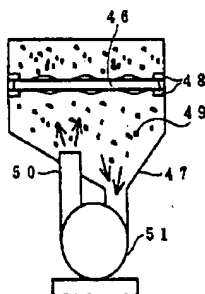
【図5】



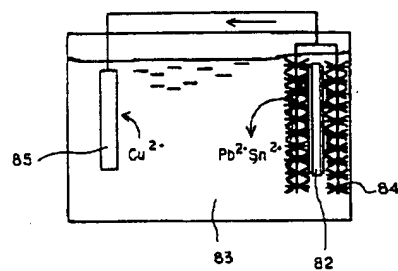
【図7】



【図9】

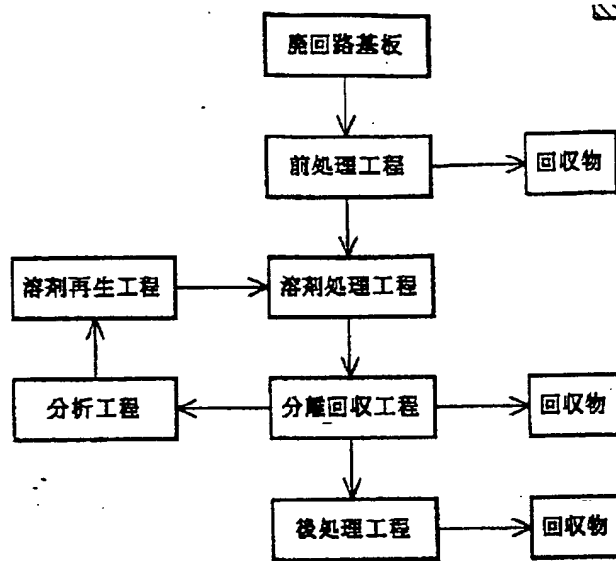


【図13】

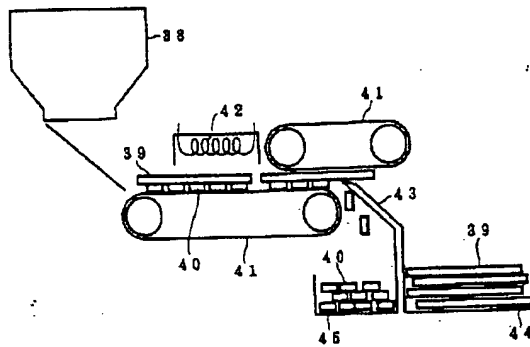




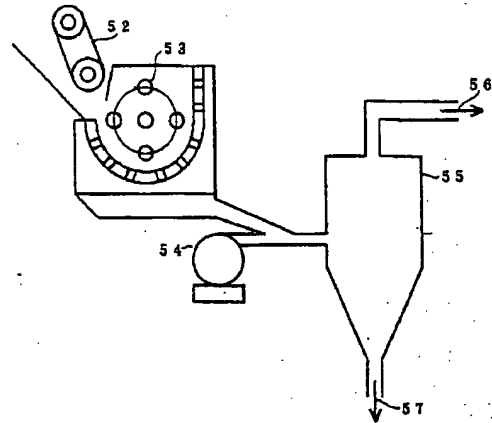
【図6】



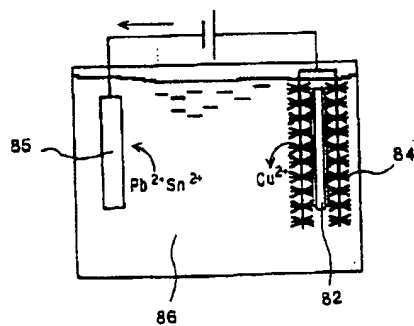
【図8】



【図10】

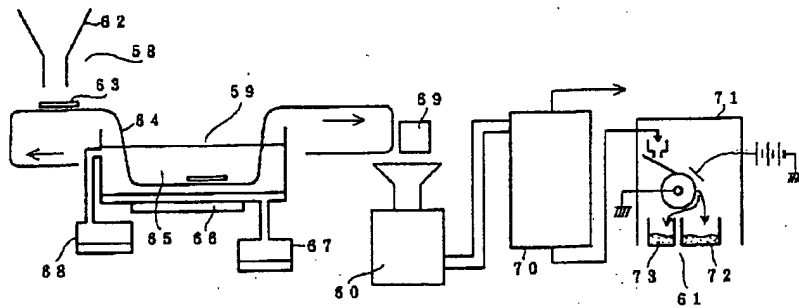


【図14】

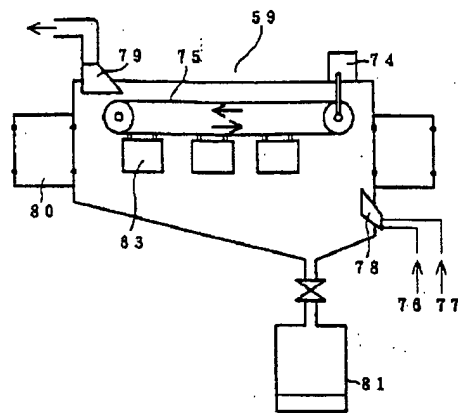




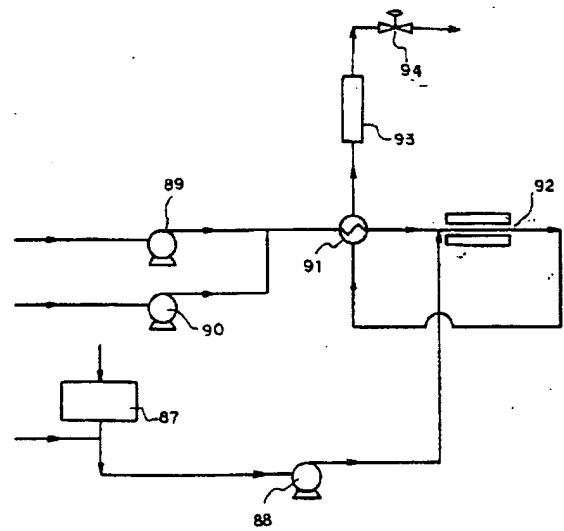
【図11】



【図12】

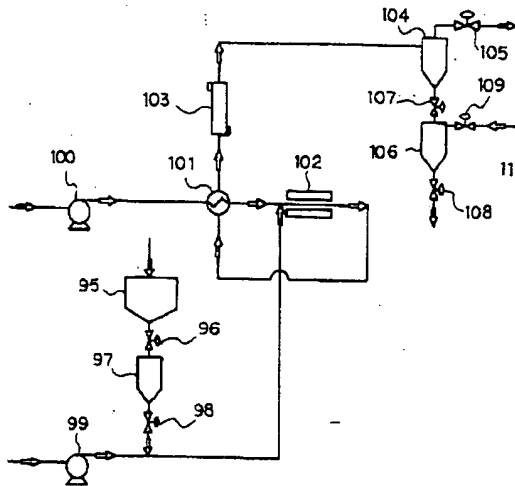


【図15】

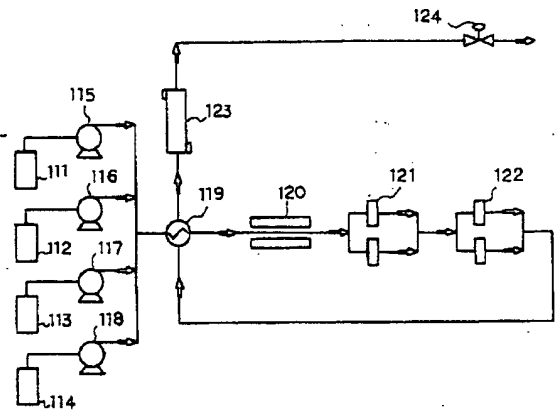




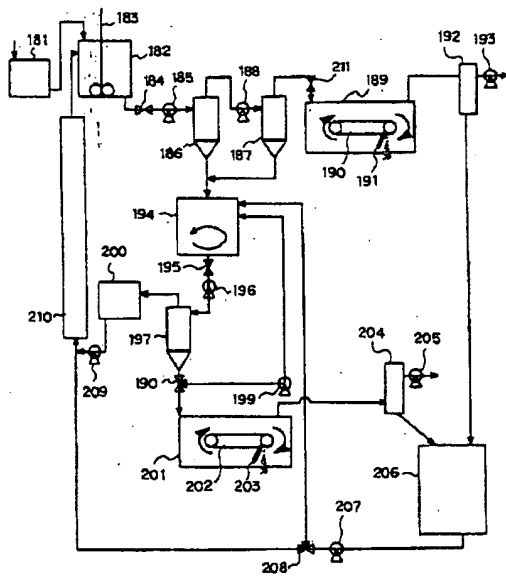
【図16】



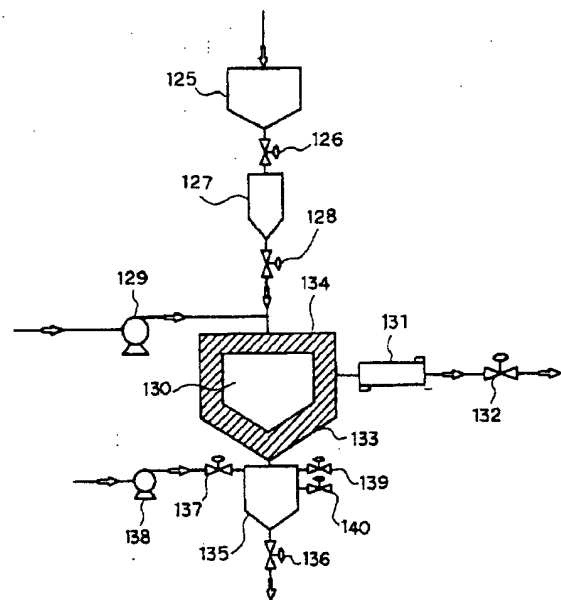
【図17】



【図18】



【図19】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

// B 2 9 K 75:00

105:04

105:26



(72) 発明者 親里 直彦  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 五反田 武志  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 原田 一成  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 北村 英夫  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 小松 出  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 佐々木 邦彦  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 馬場 優子  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 金澤 悟史  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内